THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-sciences physiques

par

Odile FUNFSCHILLING

Contribution à l'étude de la cinétique conformationnelle de polymères vinyliques en solution par spectrométrie ultrasonore

---

Soutenue le 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. H. BENOIT Président
R. CERF Examinateur
J.P. SCHWING Examinateur

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0019

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

pour obtenir

le Grade de Docteur ès-sciences physiques

par

Odile FUNFSCHILLING

Contribution à l'étude de la cinétique conformationnelle de polymères vinyliques en solution par spectrométrie ultrasonore

---

Soutenue le 1972 devant la Commission d'Examen :

MM.	H. BENOIT	Président
	R. CERF	Examinateur
	J.P. SCHWING	Examinateur

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université Louis Pasteur
Strasbourg

Edition Janvier 1972

Président : Professeur G.OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A.CHAUMONT
Professeur G.LAUSTRIAT
Secrétaire Général : G.KIEHL.

PROFESSEURS,MAITRES DE CONFERENCES,DIRECTEURS et MAITRES DE RECHERCHE des U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ès-SCIENCES.

Doyens honoraires : A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, J.H.VIVIEN, G.MILLOT.

Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H. CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch. EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, H.J.MARESQUELLE, L.NEEL, Ch.SADRON, F.TERROINE, H. VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF, J.YVON.

Maître de Conférences honoraire : R.WEIL.

Professeurs :

H.FORESTIER	T	Chimie générale
J.ROTHE	T	Physique du globe
P.LACROUTE	T	Astronomie
J.H.VIVIEN	T	Zool.& Embryol.exp.
A.MAILLARD	T	Physicoch. du Pétrole
S.GORODETZKY	T	Phys. gén. & Phys. nucl.
L.SACKMANN	T	Mécanique des fluides
J.BYE	T	Chimie Physique
Mle M.PEREY	T	Chimie nucléaire
S.GOLDSZTAUB	T	Minéral. & Pétrogr.
P.JOLY	T	Biologie générale
H.BENOIT	T	Physicoch. macromol.
P.CUER	T	Phys.gén.&Phys.Corpusc.
G.MILLOT	T	Géol. & Paléontologie
R.LECOLAZET	TTP	Physique du globe
H.SAUCIER	TTP	Minéralogie
R.ROHMER	T	Chimie minérale
Mle A.GAGNIEU	TTP	Botanique
F.STUTINSKY	T	Physiologie générale
B.WURTZ	TTP	Chimie biologique
J.BRENET	T	Electrochimie
J.P.EBEL	T	Chimie biologique
G.OURISSON	TTP	Chimie
A.COCHE	TTP	Physique nucléaire
R.CERF	T	Physique générale
J.FRENKEL	TTP	Mathématiques
A.DELUZARCHE	TTP	Chimie
R.ARMBRUSTER	TTP	Physique
A.ROCHE	TTP	Physique du globe

L.HIRTH	T	Microbiologie
A.FUCHS	T	Mécanique rationnelle
A.GALLMANN	TTP	Physique
P.MIALHE	TTP	Physiologie animale
J.PARROD	TTP	Chimie
Mme D.MAGNAC	TTP	Physique
M.DAUNE	PSC	Physique
J.P.ADLOFF	TTP	Chimie nucléaire
D.BERNARD	TTP	Méth.math.de la Phys.
E.DANIEL	T	Physique expérimentale
P.CHEVALLIER	T	Physique
G.REEB	T	Topologie
J.WUCHER	TTP	Physique
Mme M.BRINI	TTP	Chimie
H.DURANTON	TTP	Botanique
R.WEISS	TTP	Chimie
P.FEDERLIN	TTP	Chimie
J.P.SCHWING	TTP	Chimie
M.SIESKIND	PSC	Physique
G.MONSONEGO	T	Physique théorique
C.WIPPLER	T	Physicoch. des Hts Pol.Ind.
G.WEILL	TTP	Physique
A.CLAUSS	PSC	Chimie
E.FOLLENIUS	PSC	Zoologie
J.LUCAS	TTP	Géologie
J.J.THIEBOLD	PSC	Biologie animale
G.GLAESER	T	Mathématiques
J.H.WEIL	TTP	Chimie Biologique
X.FERNIQUE	PSC	Mathématiques
F.GAUTIER	PSC	Physique
V.AVANISSIAN	T	Analyse supérieure
F.LACROUTE	T	Biologie végétale
J.P.EBERHART	PSC	Minéralogie
J.M.LEHN	TTP	Chimie
Cl.ROBERT	PSC	Physique
F.BECKER	PSC	Physique mathématique
M.KAROUBI	TTP	Mathématique
Fr.SCHALLER	TTP	Biologie générale
Fr. GAULT	T	Chimie organique
M.GOUNOT	PSC	Botanique
J.DEHAND	PSC	Chimie minérale
C.GODBILLON	PSC	Mathématiques
J.ROUX	PSC	Botanique
R.VOLTZ	PSC	Physique théorique
A.MICHARD	PSC	Géologie
Y.BOULANGER	PSC	Chimie biologique
J.P.BRETAGNOLLE	PSC	Mathématiques
J.J.RIEHL	PSC	Chimie

Professeurs associés :

A.BANDERET (E.A.H.P.)-D.GOLDSMITH (Chimie)-H.HAKEN (Phys.)-L.LEITE-LOPEZ (Phys.)-M.HERRERA (Math.) - M.VAN-REGENMORTEL (Bot.).

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement :

M.GROSMANN	Physique
M.DAIRE	Chim.Phys.Ind.& Sc.ds Matér.
G.DUNOYER DE SEGONZAC	Géologie
J.MARTINET	Mathématiques
J.P.JOUANOLOU	Mathématiques
Ph.ROPARTZ	Psycho-Physiologie
Ph.RICHARD	Physiologie animale
G.SOLLADIE	Chimie organique
P.BENVENISTE	Physiologie végétale
Mme C.SCHOELLER	Mathématiques
J.BERSTEL	Informatique
J.FARAUT	Mathématiques
J.P.RAMIS	Mathématiques gén.

Maître de Conférences adjoint:

Mme J.SITTLER — Géologie

Maître de Conférences Associé:

P.FELLNER — Biochimie

Professeurs et Maîtres de Conférences en fonction au C.U.H.R.:

P.TAGLANG	T	Physique
J.P.DONNET	TTP	Chimie physique
R.WEY	TTP	Chimie
H.DANAN	PSC	Physique
G.SUTTER	PSC	Physique Electronique
J.STREITH	PSC	Chimie
Mme Chr.WINTER	M.de Cf.	Physique
J.FAURE	M.de Cf.	Chimie Physique
Fr.SCHMITT	M.de Cf.	Physique
G.SCHIFFMANN	M.de Cf.	Mathématiques

Professeurs et Maîtres de Conférences en fonction dans les I.U.T.

Strasbourg

Ch.TANIELLIAN	M.de Cf.	Chimie
M.GROSS	M.de Cf.	Chimie

Mulhouse

G.PERNY	T	Physique appliquée
R.MANQUENOUILLE	M.de Cf.	Math. appliquée
G.METZGER	M.de Cf.	Electronique
B.LAVILLE StMARTIN	M.de Cf.	Physique appliquée
R.STEIN	M.de Cf.	Phys.électron.

Directeurs et Maîtres de recherche :

P.DEJOURS	DR	Physiol.respiratoire
A.KOVACS	DR	Physicochim.macromol.
J.MARCHAL	DR	Physicochim.macromol.
A.MEYER	DR	Physique
J.MEYER	DR	Botanique
S.NIKITINE	DR	Physique

N.PERAKIS	DR	Physique
P.REMPP	DR	Physicochim.macromol.
R.WEIL	DR	Minéralogie
F.BECK	MR	Physique nucléaire
J.F.BIELLMANN	MR	Chimie
M.BONHOMME	MR	Géologie
P.BOUVEROT	MR	Physiol.respiratoire
H.BRAUN	MR	Physique corpuscul.
Mle M.CHAMPAGNE	MR	Biophysique
A.CORET	MR	Physique
M.CROISSIAUX	MR	Physique nucléaire
Mle J.DOUBINGER	MR	Géologie
S. EL KOMOSS	MR	Physique
J.P. VON ELLER	MR	Géologie
A.FRIDMANN	MR	Phys.Corpusculaire
E.HEINTZ	MR	Psycho-physiologie
J.B.GRUN	MR	Physique
G.KAUFFMANN	MR	Chimie
A.KNIPPER	MR	Physique
A.LIORET	MR	Physique nucléaire
Mme C.MIALHE	MR	Physiologie
Th.MULLER	MR	Physique
G.MUNSCHY	MR	Physique
R.PFIRSCH	MR	Botanique
A.PORTE	MR	Physiologie
J.POUYET	MR	Biophysique
J.RINGEISSEN	MR	Physique
F.SCHEIBLING	MR	Spectrométrie nucl.
F.SCHUE	MR	Chimie
P.SIFFERT	MR	Phys.rayon.& Electron.nucl.
V.SINN	MR	Physicoch. macromol.
Cl.SITTLER	MR	Géologie
A.SKOULIOS	MR	Physicoch. macromol.
M.SUFFERT	MR	Basses énérgies
Mme A.TABOURET-KELLER	MR	Psychol.sociale
R.VAROQUI	MR	Physicoch. macromol.
A.VEILLARD	MR	Chimie
G.WALTER	MR	Phys.rayon.& Electron.nucl.
J.P.WENIGER	MR	Zoologie
R.WOLFF	MR	Chimie
R.ZANA	MR	Physicoch.macromol.
S.CANDAU	MR	Mécanique.

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Macromolécules, à Strasbourg. Je suis profondément reconnaissante à Monsieur le Professeur Ch. SADRON et à Monsieur le Professeur H. BENOIT d'avoir bien voulu m'y accueillir.

Je tiens particulièrement à assurer de ma sincère gratitude Monsieur le Professeur R. CERF dont les conseils, les encouragements et l'aide toujours efficaces m'ont constamment soutenue dans l'exécution de ce travail et m'ont permis de le mener à bonne fin.

Je remercie Monsieur le Professeur J.P.SCHWING, qui a bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Je remercie aussi Messieurs R. ZANA et P.LEMARECHAL pour l'aide que m'a apportée la technique impulsionnelle qu'ils ont montée.

Ma reconnaissance s'adresse également à tous les membres du Laboratoire d'Ultrasons du C.R.M., ainsi qu'à tous les membres du Laboratoire d'Acoustique Moléculaire de Monsieur R. Cerf. Ils m'ont aidée au cours de cette thèse, tant par leurs suggestions que par leurs critiques.

Mes remerciements vont enfin à tous ceux et celles qui m'ont assuré leur concours dans ce travail, et spécialement à Messieurs PISTER et SIGONNEZ, à l'équipe de Monsieur KRAUSKOPF, et à Mademoiselle S.ROESSER dont le dévouement et la serviabilité me furent précieux.

- - - - - - - -

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - Technique interférométrique 10
a) Principe des mesures 10
b) Description de l'appareillage 12
1) montage électronique
2) schéma de l'interféromètre
3) enceinte thermostatique
c) Processus expérimental et précision des mesures 15

II - Technique d'impulsion
a) Principe des mesures 17
b) Montage électronique 17
c) Mécanique 20
d) Utilisation de la technique par impulsion à des fréquences allant de 3 à 15 MHz 21

CHAPITRE II - RESULTATS EXPERIMENTAUX 22

I - Caractéristiques des produits étudiés 23

II - Caractère local du phénomène donnant lieu aux relaxations 25

a) PMM - Influence de la concentration à diverses températures 26
b) P2VP - Influence dela masse moléculaire à température ambiante 30

c) P2VP - Influence de la concentration à diverses températures 32

III - Analyse d'une courbe de relaxation - Précision 35

IV - Variation thermique de l'absorption de la P2VP. Effet de la nature du solvant 40

V - Variation thermique de l'absorption du PMM. Influence de la tacticité du polymère 48

CHAPITRE III - INTERPRETATION DES RESULTATS 55

I - Discussion du modèle à barrières enthalpiques 57

II - Modèle non-arrhénien 61

III - Application aux résultats expérimentaux 64

a) Application numérique 64

1) préparation du calcul numérique
2) température de transition à l'intérieur du domaine de température exploré
3) température de transition en dehors du domaine de température exploré

b) Discussion 73

CONCLUSION 78

BIBLIOGRAPHIE 82

- - - - - - - - - - -

LISTE DES PRINCIPALES NOTATIONS

β_S ..... compressibilité adiabatique

C_p ..... chaleur spécifique à pression constante

γ ..... rapport des chaleurs spécifiques

T ..... température absolue

V ..... volume molaire

ρ ..... masse spécifique

c ..... concentration

θ ..... coefficient de dilatation cubique

ΔV ..... volume de réaction

ΔH ..... enthalpie de réaction

ΔS ..... entropie de réaction

ΔG ..... enthalpie libre de réaction

ΔH_1, ΔH_2 ..... enthalpies d'activation

ΔS_1, ΔS_2 ..... entropies d'activation

ΔG_1, ΔG_2 ..... enthalpies libres d'activation

k_{12}, k_{21} ..... constantes d'équilibre

R ..... constante des gaz parfaits

k, h ..... constante de Boltzmann, constante de Planck

τ ..... coefficient de transmission

N, Nr ..... fréquence, fréquence de relaxation

ω ..... fréquence angulaire

τ ..... temps de relaxation

α ..... coefficient d'absorption de l'onde ultra-sonore

A ..... amplitude de relaxation

λ ..... longueur d'onde

I N T R O D U C T I O N

Lorsqu'une onde ultra-sonore se propage dans un liquide, elle produit des variations sinusoïdales de pression p , à la fréquence de l'onde ultra-sonore :

$$p = p_o \, e^{-\alpha x} \, e^{j\omega(t - \frac{x}{c})} \qquad (1)$$

où c est la vitesse de phase,
ω la fréquence angulaire,
x la distance mesurée dans la direction de propagation,
p_o l'amplitude de variation de la pression à la source,
α le coefficient de l'amplitude de l'absorption du liquide traversé par l'onde.

Il existe diverses causes d'absorption des ultra-sons dans les liquides, parmi lesquelles la viscosité de cisaillement et la conductibilité thermique. Mais, pour certains liquides dans le domaine de fréquences considéré, il existe une absorption supplémentaire du fait que l'apport d'énergie dû au passage de l'onde peut perturber l'équilibre existant. En effet, les particules qui constituent le liquide traversé par l'onde ont en général des degrés de liberté internes qui peuvent être excités. Une particule peut donc se

trouver dans des conditions énergétiques qui diffèrent de celle des particules voisines. La possibilité pour des particules d'un fluide d'être dans des états énergétiques différents entraîne l'existence d'une distribution d'équilibre pour des valeurs données des variables thermodynamiques indépendantes. Lorsqu'on modifie ces variables, la redistribution des particules dans les états d'énergie permis conduit à un nouvel équilibre. Pour atteindre ce nouvel équilibre, il faut un temps fini dit "temps de relaxation". Ce processus produit une absorption des ondes.

C'est ainsi que des mesures d'absorption ultrasonore, dans les solutions de macromolécules en chaîne, ont montré l'existence d'une diminution de l'absorption ultra-sonore entre 1 et 20 MHz lorsque la fréquence augmente (1 à 4). Dès l'obtention des premiers résultats, il fut suggéré que des changements de configuration des molécules par isomérie de rotation, étaient à l'origine des observations (1).

Les premières mesures semblèrent montrer une diminution de l'absorption en fonction de la fréquence, plus rapide que celle résultant d'un phénomène de relaxation, mais cet effet n'apparut pas dans la plupart des expériences ultérieures (5 à 7). Les mesures furent interprétées, dès lors, comme résultant d'un phénomène de relaxation (7); ce

point de vue a d'ailleurs été confirmé par des mesures de vitesse de propagation des ultra-sons [8,9].

Nous avons essayé, au cours de ce travail, de caractériser pour des molécules de polyméthacrylate de méthyle et de poly-2-vinylpyridine, les segments dont les changements de configuration sont responsables des relaxations observées. La variation thermique de l'absorption ultra-sonore de ces solutions dans le domaine de fréquence 1-100 MHz nous a apporté les éléments de réponse à cette question et nous a permis de caractériser du point de vue thermodynamique et cinétique les segments relaxants.

- - - - - -

Le modèle moléculaire à deux états est le plus simple qu'on puisse envisager pour décrire ces changements de configuration. Rappelons quelques résultats concernant ce modèle.

Considérons un milieu fluide dans lequel les molécules se trouvent sous deux formes A et B d'énergies différentes. Il faut trois variables indépendantes pour définir l'état d'un tel système : Deux d'entre elles sont des variables thermodynamiques (pression p et température T, par exemple); la troisième est le degré d'avancement y de la transformation $A \rightleftharpoons B$.

Les coefficients thermodynamiques sont fonction du degré d'avancement. En particulier la compressibilité adiabatique β_S et la chaleur spécifique à pression constante C_p peuvent se mettre sous la forme :

$$\beta_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{Sy} - \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{Sp}\left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_S = \beta_{S\infty} + \partial\beta_S \qquad (2)$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{py} + T\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_{pT}\cdot\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_p = C_{p\infty} + \partial C_p$$

où $\beta_{S\infty}$ et $C_{p\infty}$ sont les coefficients à composition constante tandis que $\partial\beta_S$ et ∂C_p sont des incréments dus à l'évolution du système sous l'influence des variations de température et de pression.

Un calcul classique (cf. LAMB [10]) conduit à la relation :

$$\partial\beta_S = \frac{\gamma - 1}{C_{p\infty}} \beta_S \partial C_P \left(1 - \frac{\Delta V}{\Delta H} \frac{C_p}{V\theta}\right) \quad (3)$$

où γ est le rapport des chaleurs spécifiques,

θ le coefficient de dilatation cubique,

$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{pT}$ le volume de réaction,

$\Delta H = T\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)_{pT}$ l'enthalpie de réaction.

Admettons que, pour une perturbation faible, $\frac{dy}{dt}$ soit proportionnel à la différence entre la valeur y à l'instant considéré et sa valeur y_o à l'état d'équilibre :

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{1}{\tau}(y - y_o) \quad (4)$$

où τ est le temps de relaxation.

En présence d'une perturbation sinusoïdale dans le temps, y est une fonction sinusoïdale du temps :

$$y = \bar{y} + dy\, e^{j\omega t} \quad (5)$$

où la barre supérieure désigne la moyenne de y au cours du temps. y_o représente alors la valeur que prendrait y dans les conditions quasi-stationnaires :

$$y_o = \overline{y_o} + dy_o\, e^{j\omega t} \tag{5'}$$

où dy_o est l'incrément sinusoïdal dans les conditions quasi-stationnaires. Comme de plus : $\overline{y} - \overline{y_o} = 0$

$$j\omega\, dy\, e^{j\omega t} = -\frac{1}{\tau}(dy - dy_o)e^{j\omega t} \text{ , d'où}$$

$$dy = \frac{dy_o}{1 + j\omega\tau} \tag{6}$$

La contribution à la compressibilité adiabatique due au passage de l'onde s'écrit alors :

$$\partial\beta_{S\omega} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{Sp}\cdot\left(\frac{\partial y}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_{Sp}\left(\frac{\partial y_o}{\partial p}\right)_S \frac{1}{1 + j\omega\tau} = \frac{\partial\beta_S}{1 + j\omega\tau}$$

d'où

$$\beta_S^* = \beta_{S\infty} + \frac{\partial\beta_S}{1 + j\omega\tau} = \beta_S - \frac{j\omega\tau}{1 + j\omega\tau}\,\partial\beta_S \tag{7}$$

Définissons une vitesse complexe C^* en écrivant

$p = p_o\, e^{j\omega(t - \frac{x}{C_\omega})}\, e^{-\alpha x}$ sous la forme $p = p_o\, e^{j\omega(t - \frac{x}{C^*})}$ avec

(8) $$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C}\left(1 - j\,\frac{\alpha C_\omega}{\omega}\right)$$

Supposons que $\left(\frac{\alpha C_\omega}{\omega}\right)^2 \ll 1$ et appliquons la formule de Laplace :

$(C^*)^2 = \left(\rho \beta_S^*\right)^{-1}$. On en tire :

(9) $$\left(\frac{1}{C_\omega}\right)^2 \left(1 - 2j\,\frac{\alpha C_\omega}{\omega}\right) = \rho\left(\beta_S - \frac{j\omega\tau}{1 + j\omega\tau}\,\partial\beta_S\right)$$

En égalant parties imaginaires et parties réelles :

$$\left(\frac{1}{C_\omega}\right)^2 = \rho\beta_S - \frac{\omega^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}\,\partial\beta_S$$

$$\frac{\alpha}{\omega} = \frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\,\frac{C_\omega}{2}\,\partial\beta_S$$

Si nous considérons l'équilibre isomérique simple :

$A \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} B$, l'équation cinétique s'écrit :

(10) $$\frac{dn_B}{dt} = k_{12}\, n_A - k_{21}\, n_B$$

n_A ..... étant la population de l'état A,

n_B ..... la population de l'état B,

k_{12} et k_{21} les constantes d'équilibre.

Soit $N = n_A + n_B$ = constante; $K = \frac{k_{12}}{k_{21}}$; $y = \frac{n_B}{N}$. (10) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{dy}{dt} = - k_{21} \frac{N}{n_A} \left(y - \frac{K}{1 + K} \right) \qquad (11)$$

En comparant (6) et (11), on en déduit d'une part :

$$\boxed{\tau^{-1} = k_{12} + k_{21}} \qquad (12)$$

d'autre part $y_o = \frac{K}{1 + K}$

d'où, en tenant compte de (2), $\partial C_p = \Delta H \cdot \frac{K}{(1 + K)^2} \frac{d \ln K}{dt}$

Appliquons la loi de Van't Hoff : $\partial C_p = R\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)^2 \frac{K}{(1 + K)^2}$

En reportant cette valeur dans (9) :

$$\frac{\alpha}{\omega^2} = \frac{\rho}{2} \frac{\gamma - 1}{C_{p^m}} \beta_S R \left(1 - \frac{\Delta V}{\Delta H} \frac{C_p}{V\theta} \right)^2 \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \frac{K}{(1 + K)^2}$$

Soit ΔG la différence d'énergie libre de Gibbs entre les états A et B : $K = \exp\left(- \frac{\Delta G}{RT} \right)$

$$(13)\quad \frac{\alpha}{\omega^2} = \frac{2}{} R \frac{\gamma - 1}{C_{p\infty}} \beta_S \left(1 - \frac{\Delta V}{\Delta H} \frac{C_p}{V\theta}\right)^2 \left(\frac{\Delta H}{RT}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\Delta G}{RT}}}{\left(1+e^{-\frac{\Delta G}{RT}}\right)^2} \frac{\tau}{1+\omega^2\tau}$$

Cette expression traduit la relation qui existe entre les grandeurs expérimentales telles que l'absorption ultra-sonore, la fréquence de relaxation, et les quantités thermodynamiques telles que l'énergie libre de réaction , l'entropie de réaction, le volume de réaction , définissant le passage de la forme A à la forme B.

Soit N_r la fréquence de relaxation $N_r = \frac{1}{2\pi\tau}$ et B , un terme qui représente les contributions dues aux autres causes d'absorption (viscosité et conductibilité thermique). L'absorption ultra-sonore se met en général sous la forme :

$$\frac{\alpha}{N^2} = \frac{A}{1+\left(\frac{N}{N_r}\right)^2} + B \qquad \text{avec} \quad A = \frac{\pi}{N_r} \frac{\rho R(\gamma-1)}{C_{p\infty}} \beta_S \left(1 - \frac{\Delta V}{\Delta H} \frac{C_p}{V\theta}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\Delta G}{RT}}}{\left(1+e^{-\frac{\Delta G}{RT}}\right)^2}$$

Pour des systèmes à un plus grand nombre d'états, on peut montrer que $\frac{\alpha}{N^2}$ est une somme de termes analogues aux précédents :

$$(14)\quad \frac{\alpha}{N^2} = \frac{A_1}{1+\left(\frac{N}{N_{r_1}}\right)^2} + \frac{A_2}{1+\left(\frac{N}{N_{r_2}}\right)^2} + \frac{A}{1+\left(\frac{N}{N_{r_3}}\right)} + \ldots\ldots + B$$

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La variation sinusoïdale de pression est produite par un transducteur en quartz dont les propriétés piezo-électriques permettent la transformation d'une perturbation électrique en une perturbation acoustique et vice-versa. Les techniques permettant de mesurer l'amortissement de ce signal acoustique diffèrent suivant la fréquence de ce signal.

I - TECHNIQUE INTERFEROMETRIQUE

a) Principe des mesures

Le liquide, placé entre les deux transducteurs émetteur et récepteur, est le siège d'ondes stationnaires. On déplace le récepteur parallèlement à lui-même, et on relève les valeurs de la tension électrique V à ses bornes en fonction de la distance l entre les deux transducteurs. La courbe donnant la variation de la tension V en fonction de l présente une série de maxima et minima distants de $\frac{\lambda}{4}$, λ étant la longueur d'onde dans le liquide. Les valeurs maxima de la tension V_M décroissent exponentiellement en fonction de la distance l alors que les valeurs minima de la tension V_m restent constantes. Le coefficient d'absorption α est lié au rapport des tensions minima et maxima par la relation de

MUSA [12] :

$$\frac{V_m}{V_M} = Th(\alpha l + \beta)$$

dans laquelle β est un coefficient indépendant de l qui traduit l'amortissement propre des transducteurs. Le calcul de MUSA ne fournissait pas les positions exactes du récepteur pour lesquelles la tension est respectivement maximum et minimum. Pour un calcul plus complet, (cf.Q2). La précision des mesures est d'autant meilleure que β est plus petit, condition qui est généralement réalisée au voisinage des harmoniques. En portant les variations de $Th^{-1}(\alpha l + \beta)$ en fonction de l, on obtient une droite. Sa pente donne le coefficient d'absorption α.

Les valeurs obtenues à partir de cette technique sont supérieures à la valeur vraie, et cela d'autant plus que la fréquence est plus basse. Cette erreur est due à la divergence du faisceau à basse fréquence. Pour palier à cette difficulté, nous faisons pour chaque fréquence et à chaque température, un étalonnage avec les liquides de référence dont les absorptions sont voisines de celles du liquide à étudier.

b) Description de l'appareillage

1 - montage électronique

Nous utilisons le montage couramment employé au laboratoire : un générateur Haute Fréquence, couvrant le domaine de fréquences 32 kc/s - 32 Mc/s, fournit une tension sinusoïdale qui, amplifiée, est appliquée au quartz émetteur. Un voltmètre à sonde à 6 gammes de mesure, étalonnées de 1 mV à 300 mV, permet de mesurer la tension électrique aux bornes du quartz récepteur.

2 - Schéma de l'interféromètre

Cet appareil a été conçu pour répondre au mieux aux conditions suivantes :

- possibilité de règlage très fin du parallèlisme de l'émetteur et du récepteur.
- Conservation de ce parallélisme au cours des déplacements du récepteur.

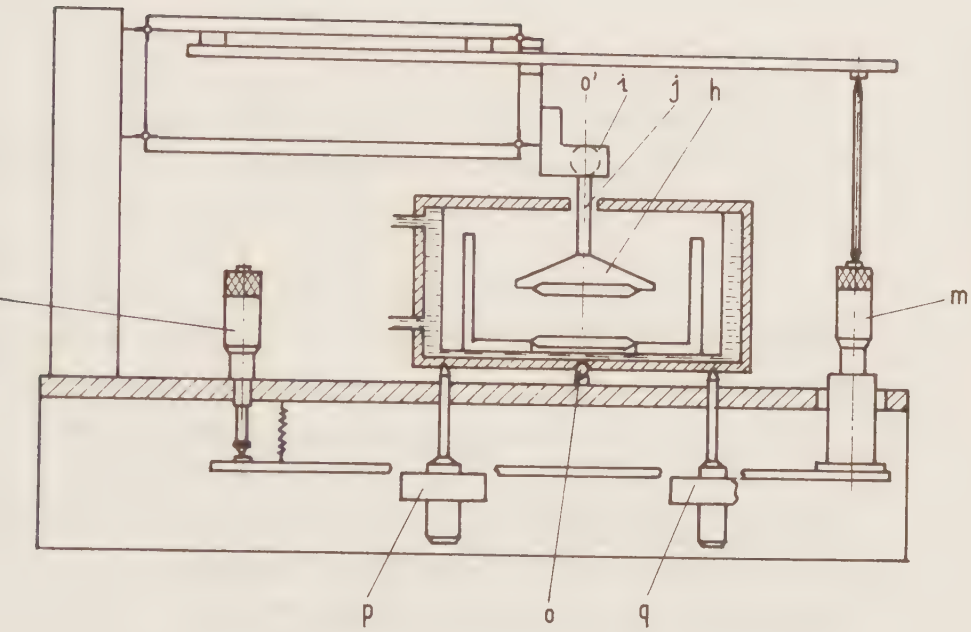


Figure 1 - Schéma de l'interféromètre

Le transducteur émetteur est solidaire d'une plaque orientable (e). Cette plaque (e) repose sur une bille (o); son orientation est commandée par deux vis micrométriques (p) et (q). Le transducteur récepteur est collé sur un support (h). Sur ce support est aussi colléeune tige de verre creuse (j) qui conduit le cable coaxial qui va du transducteur récepteur à la sonde du voltmètre. L'autre extrémité de cette tige est terminée par une rotule (o'). Trois vis de serrage peuvent bloquer la rotule permettant de règler l'orientation du récepteur. L'ensemble est fixé, par l'intermédiaire de la pièce (i) à un parallélogramme

articulé. L'emploi du parallélogramme déformable assure la conservation du parallélisme entre l'émetteur et le récepteur lorsque ce dernier se déplace.

Le règlage du parallélisme se fait en deux temps : Un règlage approximatif est obtenu grâce à la rotule par contact des deux transducteurs. Le règlage définitif se fait par orientation de la plaque (è). Le parallélisme entre les deux transducteurs est établi lorsqu'une légère rotation de la vis (p) ou de la vis (q) n'augmente pas la tension aux bornes du récepteur, la distance de ce dernier étant ajustée à un multiple entier de demi longueurs d'onde près.

3 • enceinte thermostatique

L'adaptation de l'interféromètre à des mesures thermiques est délicate : En effet, tout gradient thermique dans la cellule donne naissance à des gradients de vitesse ultrasonore. Ces gradients de vitesse ont pour conséquence la déformation du champ ultra-sonore, et par suite une perturbation du système d'ondes stationnaires établi entre les deux quartz. Nous avons thermostaté la cuve de la manière suivante :

- La cuve contenant le liquide a été incorporée dans une enceinte thermostatique fermée.
- les supports des quartz sont disposés eux-mêmes à l'intérieur de l'enceinte thermostatée. Ainsi les deux faces sont-elles

à la même température, ce qui contribue à diminuer les gradients thermiques dans la solution. Seule la tige (j) est en contact avec le milieu extérieur. Elle est en verre, et assure donc une bonne isolation thermique.

c) Processus expérimental et précision des mesures

A chaque fréquence et pour chaque température, nous procédons aux opérations suivantes :

- règlage du parallélisme et mesure de l'absorption ultra-sonore des solutions de référence et de solvant pour établir la droite d'étalonnage (Figure 2).
- mesure de l'absorption ultra-sonore de la solution polymérique sous atmosphère saturée du solvant.
- contrôle, après mesure, de la concentration de la solution polymérique à l'aide d'un réfractomètre différentiel.

La température du liquide thermostatique est stable à environ $2 10^{-2}$ degrés près. L'équilibre thermique de la solution étudiée est établi lorsqu'on n'enregistre plus de fluctuations de la tension électrique aux bornes du récepteur. La précision d'une mesure d'absorption ultra-sonore est de l'ordre de $2 10^{-2}$ à $5 10^{-2}$.

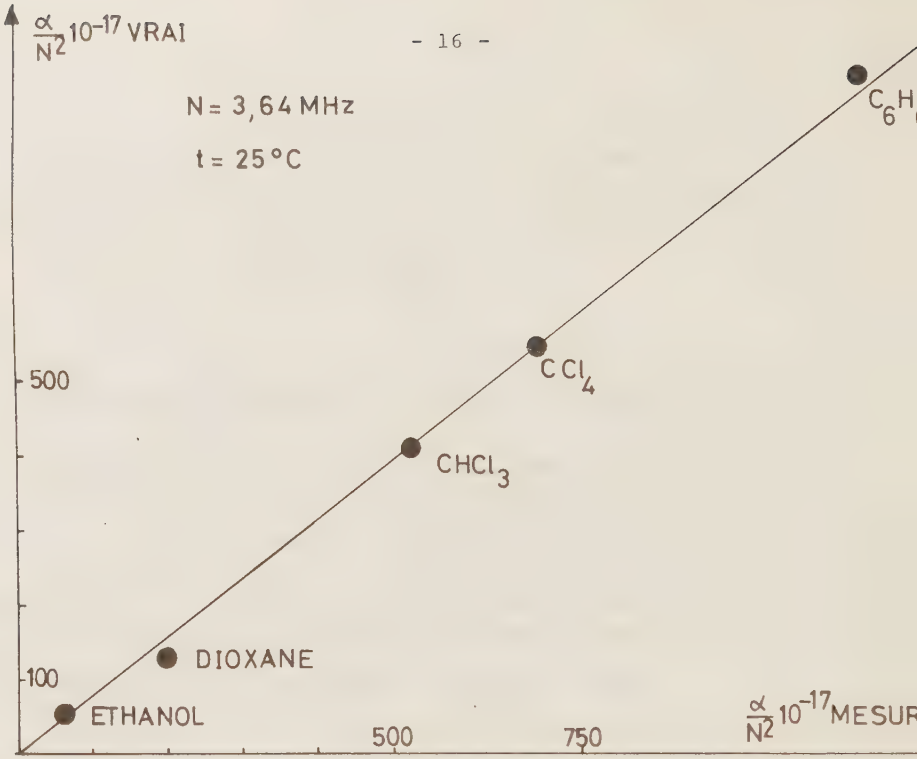


Figure 2 - Droite d'étalonnage

Les mesures d'absorption ultra-sonore restent malgré tout délicates : l'alignement des points sur le diagramme de variation de $th^{-1} \frac{V_m}{V_M}$ en fonction de 1 est moins bon lorsqu'on s'éloigne trop de la température ambiante. C'est pourquoi nous nous sommes limités au domaine de température - 5°C à + 45°C. Cet alignement des points est également moins bon lorsque le déplacement du récepteur est trop grand : aucune mesure n'a été faite en-dessous de 1,5 MHz.

Aux fréquences supérieures à 15 MHz apparaît un signal rayonné qui perturbe les mesures. Comme ces perturbations sont plus faciles à éliminer en régime impulsionnel, nous avons utilisé, pour des fréquences supérieures à 15 MHz un dispositif fondé sur ce dernier principe.

II - TECHNIQUE D'IMPULSION

a) Principe des mesures

Le liquide, placé entre émetteur et récepteur, est traversé par plusieurs trains d'ondes successifs. L'atténuation de ces trains d'ondes, variable avec l'épaisseur du liquide traversé, est portée sur l'écran d'un oscilloscope, et se mesure directement. En portant sur un graphique les atténuations en fonction des déplacements du récepteur, on obtient une droite dont la pente donne le coefficient d'absorption ultra-sonore du liquide étudié.

b) Montage électronique

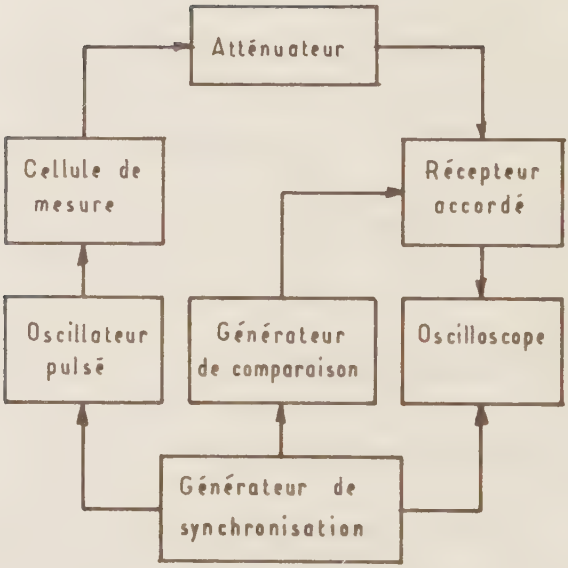


Figure 3

La Figure 3 représente le schéma d'ensemble de l'installation montée par P. LEMARECHAL [13]. Un oscillateur modulé par impulsions délivre au transducteur émetteur des trains d'ondes de haute fréquence. Le transducteur est un disque de quartz couplé à une ligne à retard qui transmet les signaux ultra-sonores, et permet de séparer le signal utile du signal parasite, rayonné directement de l'émetteur au récepteur. L'autre extrémité de la ligne à retard constitue le fond de la cuve contenant le liquide à étudier. Après avoir traversé ce liquide, le signal acoustique pénètre dans une deuxième ligne à retard, identique à la première, et portant le transducteur

récepteur. Cette ligne à retard est solidaire d'un système mécanique qui peut lui imprimer des déplacements parallèles à son axe, de manière à faire varier de quantités connues l'épaisseur du liquide traversé par le signal acoustique.

Le transducteur récepteur, monté comme le transducteur émetteur, transforme le signal acoustique en signal électrique. Ce dernier est envoyé dans un atténuateur étalonné, et de là dans un amplificateur accordé. Le signal ainsi obtenu est transmis à un oscilloscope muni d'un tiroir comparateur différentiel, dit "loupe électronique", capable de déceler de très faibles variations du signal.

Pour éliminer les instabilités de la chaîne d'amplification, on utilise une méthode de comparaison : un générateur haute fréquence est modulé pour donner un signal de référence légèrement décalé dans le temps par rapport au signal acoustique. Ces deux signaux traversent la même chaîne d'amplification et apparaissent côte à côte sur l'écran de l'oscilloscope. Enfin, un générateur de synchronisation déclenche l'oscillateur de puissance, le générateur de comparaison et l'oscilloscope, chacun d' eux à l'instant approprié.

c) Mécanique

Le règlage du parallélisme entre émetteur et récepteur est plus facile et sa conservation en cours de déplacement moins critique pour la technique d'impulsion que pour la technique interférométrique. Ceci s'explique aisément du fait que le dispositif évite les ondes stationnaires et que, à fréquence élevée, la directivité du faisceau est meilleure. De ce fait, des montages mécaniques qui ne donnaient pas satisfaction dans la technique interférométrique, ont pu être utilisés ici.

Nous avons utilisé deux types d'appareils. Le premier montage utilise la mécanique de l'interféromètre. Ce dernier est placé dans une enceinte thermostatique; la commande du déplacement du récepteur et le règlage du parallélisme entre émetteur et récepteur se font par l'intermédiaire de câbles de transmission. Dans le deuxième montage(X), le support du récepteur coulisse dans un cylindre, mouvement qui conserve le parallélisme entre émetteur et récepteur. La cellule est plongée dans un bain thermostatique; les commandes du déplacement et du règlage du parallélisme sont à l'extérieur de l'enceinte thermostatique et agissent directement sans câbles de transmission.

Dans le premier montage, le mouvement du récepteur est démultiplié, ce qui permet de mesurer des absorptions fortes

telles que celle du benzène à des fréquences allant jusqu'à 100 MHz. Par contre, le problème de l'évaporation n'était pas encore résolu lors de nos manipulations : les mesures à température ambiante dans le chloroforme comme solvant ne donnaient pas pleine satisfaction. La cellule de mesure du deuxième montage est étanche, il n'y a donc pas de problème d'évaporation. Par contre, les mesures faites dans le benzène entre 50 et 100 MHz sont moins bonnes que sur le premier montage.

La précision des mesures est de l'ordre de 2 à 4 %. Mais si l'absorption de la solution est trop élevée, l'erreur sur les mesures peut aller jusqu'à 5 %.

d) Utilisation de la technique par impulsion à des fréquences allant de 3 à 15 MHz

Les premiers essais ont été concluants : les manipulations sont rapides et il y a bonne concordance entre les valeurs expérimentales données par la technique interférométrique et celles données par la technique par impulsion dans le domaine de fréquences 3 à 15 MHz. Il est prématuré de définir la précision des mesures, faute d'un nombre suffisant d'expériences, mais il semble que, pour des fréquences allant de 5 à 15 MHz, elle est au moins égale à la précision des mesures en interférométrie.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le polyméthacrylate de méthyle a fait l'objet de notre première étude thermique, d'une part parce que sa préparation et sa caractérisation sont faciles, d'autre part parce que l'influence d'un certain nombre de facteurs tels que la stéréorégularité, la masse moléculaire des PMM sur les spectres d'absorption ultra-sonore sont connus [2,14]. Comme la plupart des mesures antérieures ont été faites en solution benzénique, nous avons également pris ce solvant pour notre étude expérimentale.

Nous avons poursuivi notre étude expérimentale par des mesures sur la poly-2 vinylpyridine. Ce polymère ne peut être caractérisé que partiellement,et n'a jamais été étudié par absorption ultra-sonore. Mais son squelette carboné présente une analogie avec celui du polystyrène (PS) déjà étudié au moyen des ultra-sons: Ils ne diffèrent l'un de l'autre que par l'atome d'azote du noyau pyridinium qui, dans le cas du PS, est remplacé par un atome de carbone. D'autre part, la présence d'un azote confère à cette macromolécule des propriétés particulières: Cet atome a en effet une paire d'électrons libres qui donnent un caractère basique à la macromolécule. Suivant la nature du solvant, l'interaction polymère-solvant et la rigidité du

polymère seront différentes. Il était donc intéressant de voir si les spectres d'absorption ultra-sonore sont influencés par ces facteurs, et s'ils diffèrent de ceux du PS.

I - CARACTERISTIQUES DES PRODUITS ETUDIES

Les différents PMM étudiés ont été préparés par voie anionique selon la méthode de SZWARC. Les polymérisations ont été effectuées en atmosphère d'argon, avec du fluorényl-lithium comme initiateur.

Les caractéristiques des produits étudiés sont les suivantes :

PMM syndiotactique (PMMS)

- tacticité (RMN)..... 78 % syndio 18 % hétéro 4 % iso
- polydispersité (GPC) $\frac{M_w}{M_n} = 1,5$
- masse ..... $M_w = 31\ 000$

PMM atactique (PMMa)

- tacticité (RMN)..... 56 % syndio 34 % hétéro 10% iso
- polydispersité (GPC) $\frac{M_w}{M_n} = 1,8$
- masse ..... $M_w = 140\ 000$

PMM isotactique

- tacticité (RMN) ..... 5 % syndio 20 % hétéro 75 % iso
- polydispersité (GPC) $\frac{M_w}{M_n} = 13,6$
- masse ..... $M_w = 564\,000$

P2VP I

- atactique (RMN)
- masse ..... $M_w = 280\,000$

échantillon fourni par la Borden Company

P2VP II

- atactique (RMN)
- masses des différentes fractions
  $M_w = 0,265.10^6$
  $M_w = 0,675.10^6$
  $M_w = 1,145.10^6$
  $M_w = 1,260.10^6$

Polymérisation en masse avec l'azo(bis)isobutyronitrile comme promoteur de polymérisation.

Echantillon mis à notre disposition par Monsieur C. LOUCHEUX.

P2VP III

- isotactique (RMN)
- masses des différentes fractions $M_w = 0,106.10^6$
  $M_w = 0,183.10^6$
  $M_w = 0,309.10^6$
  $M_w = 0,460.10^6$

Polymérisation en phase homogène décrite par NATTA avec le bromure de phényl-magnésium comme promoteur de polymérisation.

Echantillon mis à notre disposition par Monsieur C. LOUCHEUX.

P2VP IV

- atactique
- masse ..... $M_w = 40\ 000$

Echantillon mis à notre disposition par Monsieur A. DONDOS.

II - CARACTERE LOCAL DU PHENOMENE DONNANT LIEU AUX RELAXATIONS

Les spectres d'absorption ultra-sonore des solutions de PMM et de P2VP ont tous présenté une décroissance dans le domaine de fréquences (1 - 100 MHz). Nous avons d'abord confirmé, en étudiant l'influence de la concentration et de la masse moléculaire, que le phénomène conduisant à cette décroissance affecte des segments relativement courts des chaînes

polymériques.

a) PMM - Influence de la concentration à diverses températures

Nous avons mesuré les absorptions ultra-sonores de 6 solutions de PMM syndiotactique aux concentrations de $1,5 \cdot 10^{-2}$ g cm^{-3}; $2,5 \cdot 10^{-2}$ g cm^{-3}; $4 \cdot 10^{-2}$ g cm^{-3}; $5,6 \cdot 10^{-2}$ g cm^{-3}; $7 \cdot 10^{-2}$ g cm^{-3} et 10^{-1} g cm^{-3}. La Figure 4 montre la variation de l'absorption spécifique $\frac{\alpha_{sp}}{c} = \frac{\alpha - \alpha_o}{\alpha_o c}$ en fonction de la concentration c aux fréquences de 3,96 MHz et 9,7 MHz et aux températures de 7°C et 20°C.

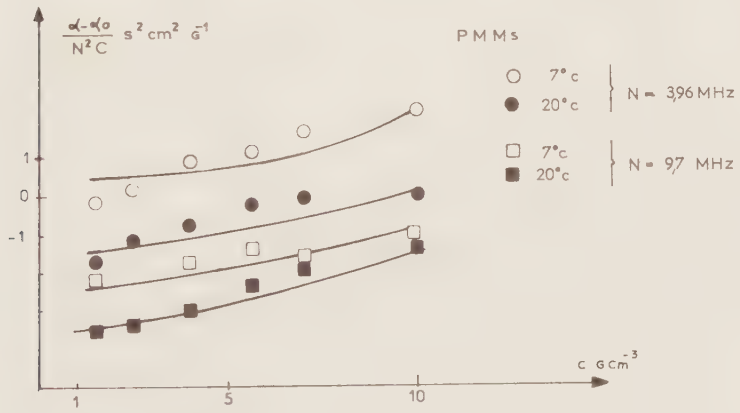


Figure 4

A 7° C, pour $c > 5.10^{-2} g cm^{-3}$, on observe une légère augmentation de α_{sp}/c, identique à celle trouvée à 20° C. Nos résultats à 20° C sont àcet égard en accord avec ceux de TONDRE[15].

Les spectres d'absorption pour les solutions de concentration $1,5 . 10^{-2}$ g cm^{-3}; $4 . 10^{-2}$ g cm^{-3} et 10^{-1} g cm^{-3}, à la température de 7° C, ne sont pas compatibles avec une relaxation unique. Ils indiquent la présence d'au moins deux processus de relaxation.

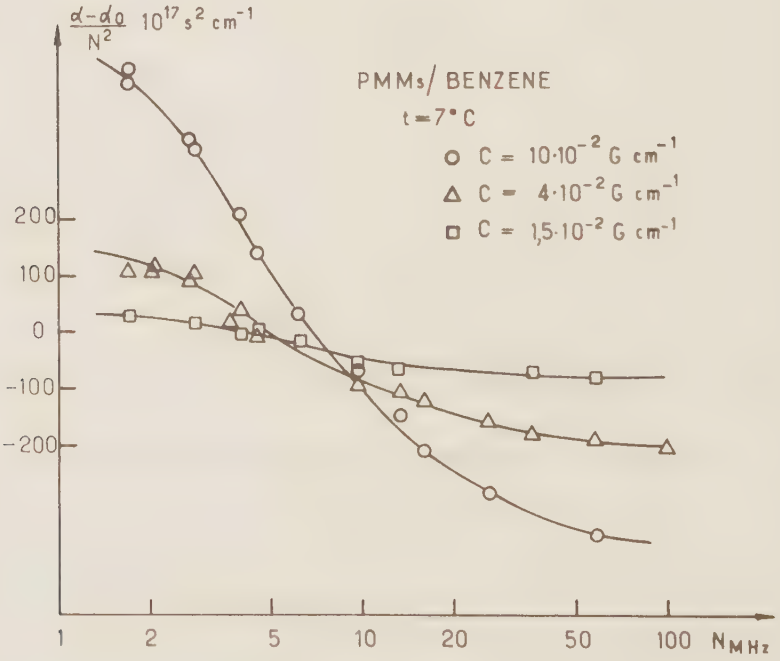


Figure 5

Les courbes de la Figure 5 d'équation :

$$(15) \qquad \frac{\alpha - \alpha_c}{N^2} = \frac{a_1}{1+\left(\frac{N}{N_1}\right)^2} + \frac{a_2}{1+\left(\frac{N}{N_2}\right)^2} + b$$

représentent la superposition de deux relaxations.

Les paramètres :

a_1 et a_2 sont les amplitudes respectivement de la lère. et de la 2e. relaxation,

N_1 et N_2 sont les fréquences de relaxation respetivement de la lère. et de la 2e. relaxation,

b ..... un terme constant.

Les valeurs des paramètres pour les courbes représentées sur la Figure 5 sont :

c g cm^{-3}	a_1 $cm^{-1}s^2$	N_1 s^{-1}	a_2 $cm^{-1}s^2$	N_2 s^{-1}	b $cm^{-1}s^2$
10^{-1}	740.10^{-17}	$4{,}2.10^{6}$	200.10^{-17}	$2{,}2.10^{7}$	$-\ 385.10^{-17}$
4.10^{-2}	280.10^{-17}	$4\ .10^{6}$	105.10^{-17}	$2{,}5.10^{7}$	$-\ 210.10^{-17}$
$1{,}5.10^{-2}$	105.10^{-17}	$5{,}2.10^{6}$	15.10^{-17}	$2{,}5.10^{7}$	$-\ 80.10^{-17}$

Tableau 1

Les résultats du Tableau suggèrent les remarques suivantes :

1) chacune des amplitudes a_1 et a_2 est directement proportionnelle à la concentration.

2) les fréquences de relaxation ne varient pas avec la concen-

tration (la valeur légèrement plus élevée de la première fréquence de relaxation à la concentration $c = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$ g cm^{-3} n'est pas significative, car à faible concentration, la précision des mesures est moins bonne.) Une discussion sur les domaines d'erreurs sera faite dans le paragraphe suivant.

3) la limite haute fréquence b est proportionnelle à la concentration c jusqu'à $c = 4.10^{-2}$ g cm^{-3}. Pour des concentrations plus grandes, la linéarité cesse d'être valable.

Les deux premières remarques, ajoutées au fait que le spectre d'absorption ultra-sonore n'est pas sensible à la masse moléculaire du polymère [14,15], permettent de conclure que le phénomène de relaxation observé est un phénomène intramoléculaire. La troisième remarque suggère que vers 10^{-1} g cm^{-3} et au-dessus de 100 MHz apparaît l'effet des influences mutuelles entre les macromolécules.

Nous avons également mesuré l'absorption d'une solution benzénique d'isopropylester qui est le chaînon monomérique du PMM; la concentration était de 4.10^{-2} g cm^{-3}, à 2,2 MHz et à 36,7 MHz. Aux températures de 7° C et 20° C, nous avons obtenu la même valeur de $\frac{\alpha - \alpha_o}{N^2}$ pour les deux fréquences indiquées ci-dessus :

$$\frac{\alpha - \alpha_o}{N^2} = - 325 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1} \text{ s}^2 \text{ à } 25°\text{C}$$

$$\frac{\alpha - \alpha_0}{N^2} = - 285 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-1} \text{ S}^2 \text{ à } 7° \text{ C}$$

Il n'y a donc pas de relaxation entre 2 et 40 MHz; en outre les valeurs précédentes de l'absorption ultra-sonore sont beaucoup plus faibles que celles trouvées pour une solution de PMM de concentration 4.10^{-2} g cm^{-3}.

Nous avons donc confirmé que le phénomène affecte des segments relativement courts des chaînes macromoléculaires.

b) P2VP - Influence de la masse moléculaire à température ambiante

Nous disposions de 4 fractions de P2VP provenant d'une même préparation et dont les masses s'échelonnent entre 0,265. 10^6 g et 1,260 . 10^6 g . La Figure 6 représente les absorptions spécifiques de ces 4 échantillons de P2VP dissous dans le chloroforme à une concentration de 3,4 . 10^{-2} g cm^{-3}, pour des fréquences comprises entre 1 et 15 MHz.

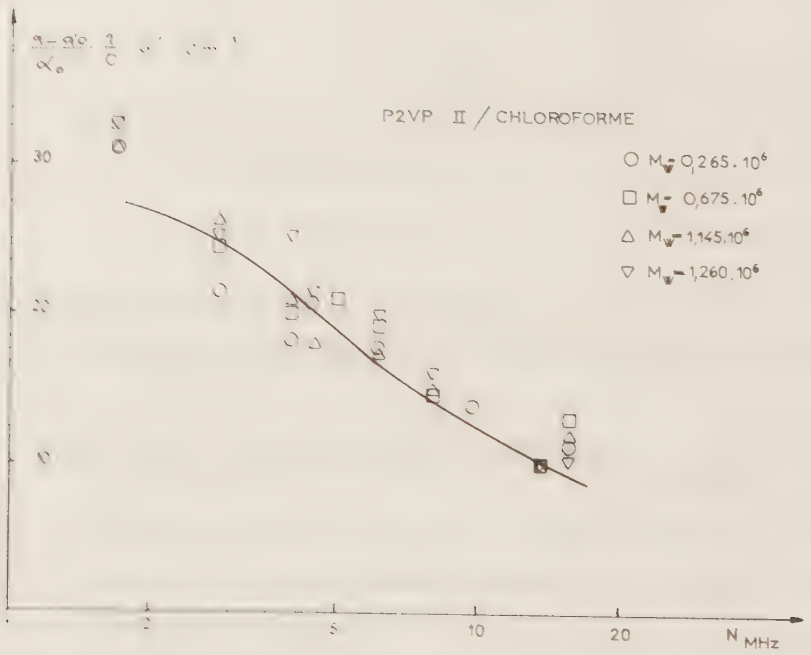


Figure 6

tenu du domaine d'eurs, la masse moléculaire n'a pas
l'absorption ultra-sonore de P2VP aux fréquences
résultat est analogue à celui trouvé pour le

c) P2VP - Influence de la concentration à diverses températures

Les Figures 7, 8 et 9 représentent les variations de la quantité $\frac{\alpha - \alpha_0}{N^2} \cdot \frac{1}{c}$ en fonction de N pour la P2VP I en solution respectivement dans l'éthanol, le dioxane, et le chloroforme à des concentrations de 1,5 . 10^{-2} g cm^{-3}; 3 . 10^{-2} g cm^{-3} et 4,5 . 10^{-2} g cm^{-3}.

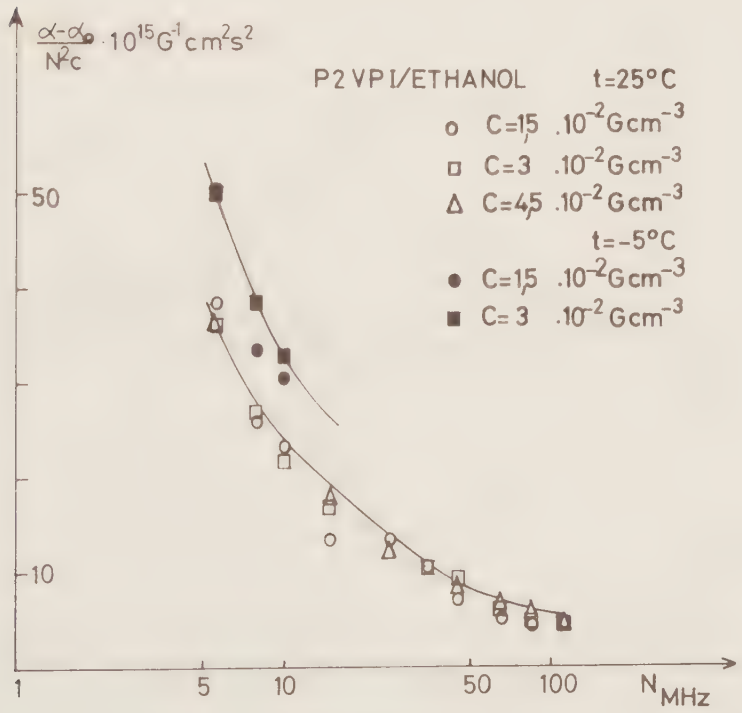


Figure 7

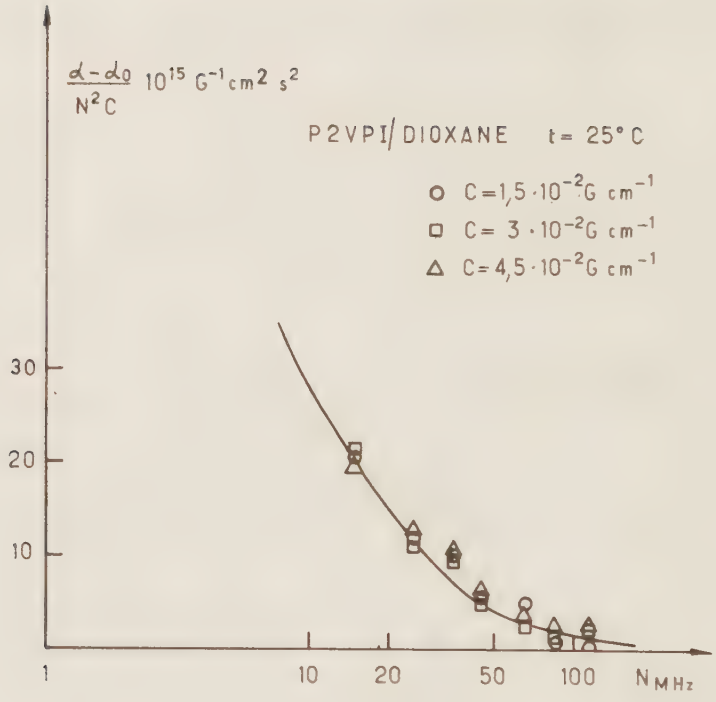

$\frac{\alpha-\alpha_0}{N^2C}$ 10^{15} $G^{-1}cm^2$ s^2
P2VPI/ DIOXANE t= 25° C
C=1,5·10⁻²G cm⁻¹
C= 3·10⁻²G cm⁻¹
C=4,5·10⁻²G cm⁻¹
30
20
10
1
10
20
50
100
N MHz

Figure 8

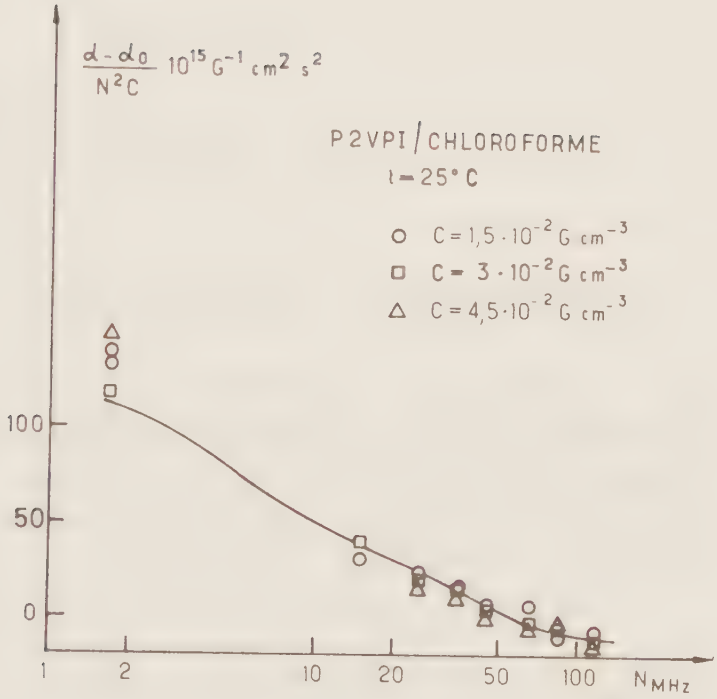


Figure 9

Les spectres d'absorption sont, pour une même température, parfaitement superposés. On en déduit que, quelle que soit la température :

1 - les fréquences de relaxation ne variant pas avec la concentration.

2 - les amplitudes de relaxation sont proportionnelles à la concentration, comme pour le PMM et le PS.

III - ANALYSE D'UNE COURBE DE RELAXATION - PRECISION

La décomposition de chaque spectre en une somme de deux relaxations est délicate : Les deux relaxations sont très proches, de telle sorte que les effets de l'une et de l'autre sont cumulatifs entre 5 et 50 MHz. Cela explique que la détermination de l'amplitude a_1 et de la fréquence de relaxation N_1 de la première relaxation dépende de la valeur de l'amplitude a_2 et de la fréquence de relaxation N_2 de la deuxième relaxation et réciproquement. Il s'en suit qu'il est pratiquement impossible d'évaluer exactement la précision avec laquelle sont donnés a_1; a_2; N_1 et N_2. Nous ne pensons toutefois pas que l'imprécision sur une fréquence de relaxation dépasse 30 %.

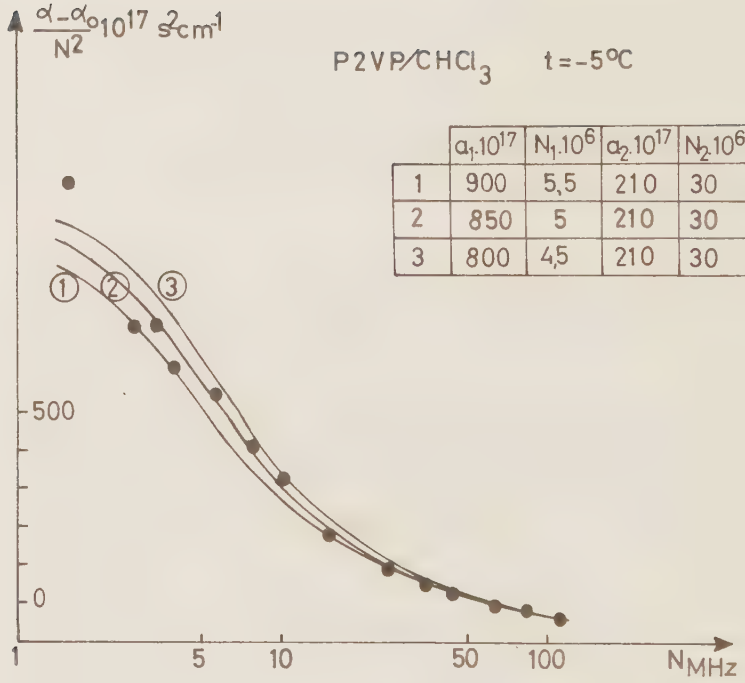
Pour donner un ordre de grandeur de cette précision, nous avons fait varier systématiquement chacun des paramètres, et nous avons tracé chacune des courbes correspondantes. Cette étude a été particulièrement approfondie dans le cas du

spectre d'absorption de la P2VP en solution dans le chloroforme à - 5° C. Nous avons donné aux paramètres (a_1; a_2; N_1; N_2) les différentes valeurs figurant dansle Tableau ci-dessous; on a porté dans la dernière colonne les variations relatives des différents paramètres.

a_1 cm^{-1} s^2	800.10^{-17}	850.10^{-17}	900.10^{-17}	12 %
N_1 s^{-1}	$4,5.10^6$	5.10^6	$5,5.10^6$	20 %
a_2 cm^{-1} s^2	200.10^{-17}	210.10^{-17}	220.10^{-17}	10 %
N_2 s^{-1}	$2,5.10^7$	3.10^7	$3,5.10^7$	35 %

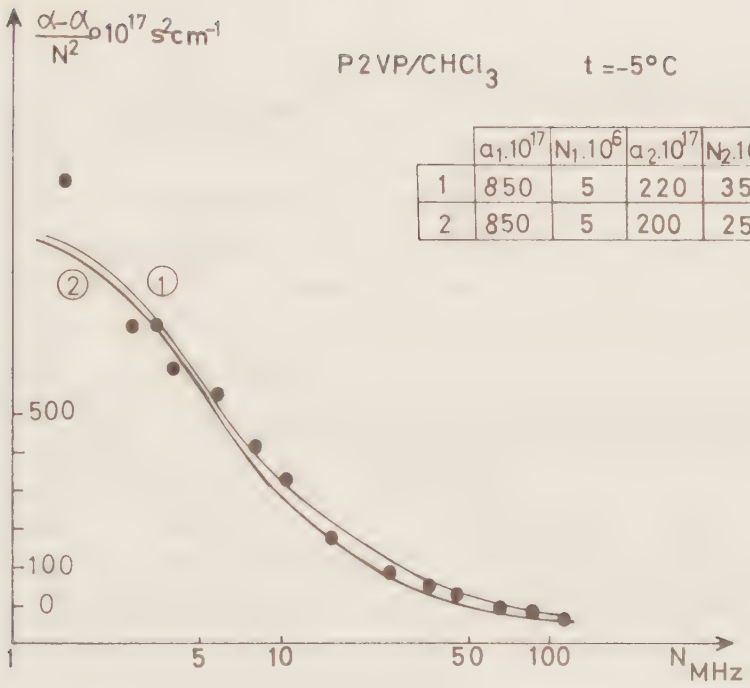
Tableau 2

Les 81 combinaisons possibles des valeurs des paramètres figurant dans le Tableau définissent 81 courbes de relaxation représentées par l'équation (15). 5 d'entre elles sont données sur les Figures 10 et 10'.



	$a_1.10^{17}$	$N_1.10^6$	$a_2.10^{17}$	$N_2.10^6$	$b.10^{17}$
1	900	5,5	210	30	-50
2	850	5	210	30	-50
3	800	4,5	210	30	-50

Figure 10



	$a_1.10^{17}$	$N_1.10^6$	$a_2.10^{17}$	$N_2.10^6$	$b.10^{17}$
1	850	5	220	35	-50
2	850	5	200	25	-50

Figure 10'

On constate qu'une variation entre 10 et 30 % des différents paramètres fournit des courbes de relaxation qui se différencient nettement : Les courbes (1) et (3) de la Figure 10 sont moins compatibles avec les points expérimentaux que la courbe (2). On constate d'autre part que la première relaxation est plus facile à caractériser que la deuxième du fait que son amplitude est très grande comparée à celle de la deuxième. Parmi les 81 courbes tracées, 5 d'entre elles ont été retenues comme

étant les plus compatibles avec les points expérimentaux. Nous avons adopté comme critère que les points soient répartis régulièrement de part et d'autre de la courbe théorique, et le plus près possible de cette courbe. Les paramètres de ces courbes figurent dans le Tableau ci-dessous :

a_1 cm^{-1} s^2	N_1 s^{-1}	a_2 cm^{-1} s^2	N_2 s^{-1}	$\alpha a_1 N_1$	$\alpha a_2 N_2$
850.10^{-17}	$4,5.10^6$	220.10^{-17}	3.10^7	32,4	52,7
900.10^{-17}	$4,5.10^6$	200.10^{-17}	$3,5.10^7$	32,5	55,9
850.10^{-17}	$5 .10^6$	210.10^{-17}	3.10^7	34,1	50,4
800.10^{-17}	$5 .10^6$	210.10^{-17}	3.10^7	32,05	50,4
800.10^{-17}	$5,5.10^6$	200.10^{-17}	$2,5.10^7$	35,25	39,9

Tableau 3

Il est intéressant de noter qu'à une valeur de l'amplitude supérieure à la moyenne correspond en général une valeur de la fréquence en-dessous de la moyenne. Or on verra par la suite que ce sont les quantités aN et N qui interviennent dans la comparaison avec la théorie. D'après le Tableau 3, la quantité aN ne varie pas de plus de 10 % pour la première relaxation et de 30 % pour la deuxième relaxation.

Remarque - Il est difficile d'appliquer la méthode des moindres carrés à la détermination des paramètres figurant dans l'expression (15) du fait que ces paramètres sont au nombre de 5.

IV - VARIATION THERMIQUE DE L'ABSORPTION DE LA P2VP - EFFET DE LA NATURE DU SOLVANT

Nous avons choisi pour cette étude le dioxane qui est un mauvais solvant présentant le caractère de base de LEWIS; le benzène qui est un solvant neutre; le chloroforme et l'éthanol qui sont de bons solvants présentant tous deux le caractère d'acides de LEWIS [18]. Ces deux derniers solvants se différencient par le fait que l'éthanol est un liquide associé alors que le chloroforme ne l'est pas.

Les spectres d'absorption ultra-sonore de la P2VP dissoute dans le dioxane, le chloroforme et l'éthanol sont représentés sur les Figures 11, 12 et 13.

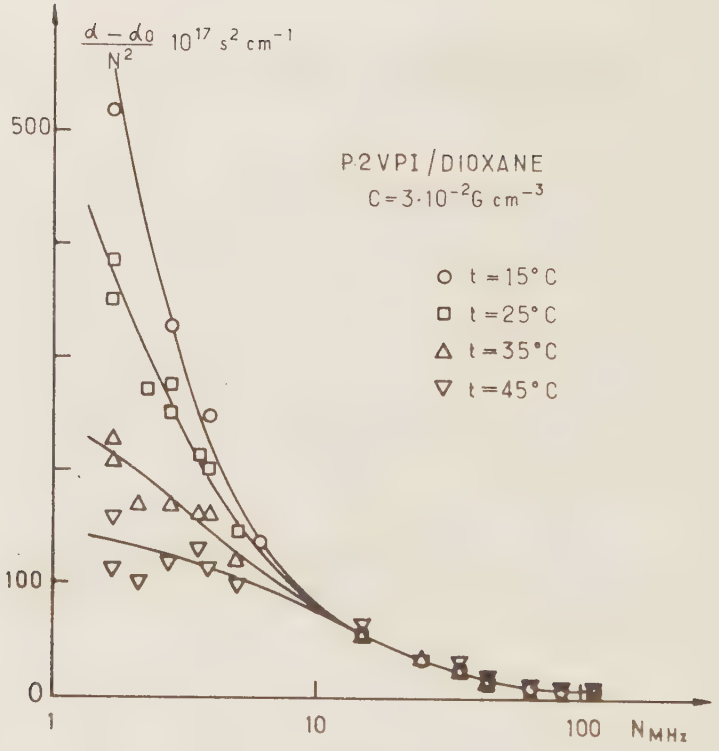

$\frac{\alpha - \alpha_0}{N^2}$ 10^{17} s^2 cm^{-1}
500
100
0
1
10
100
N_{MHz}
P.2VPI / DIOXANE
C = 3·10^{-2}G cm^{-3}
t = 15°C
t = 25°C
t = 35°C
t = 45°C

Figure 11

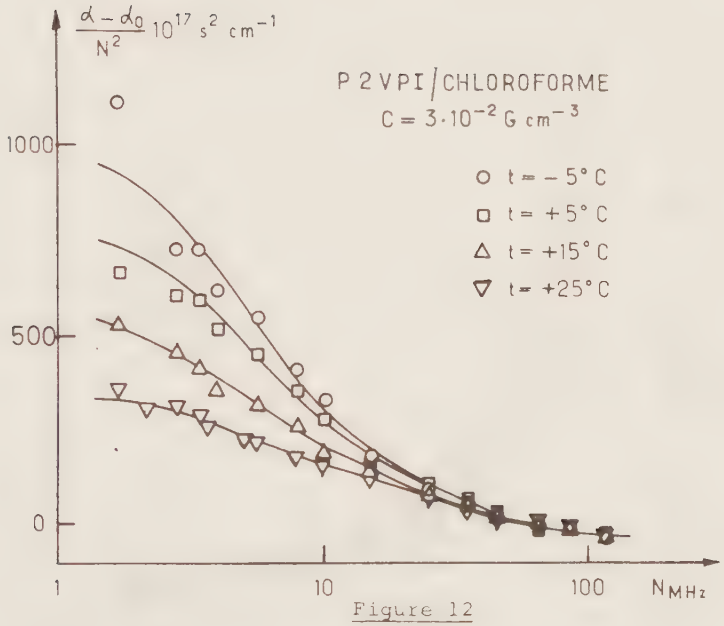

$\frac{\alpha - \alpha_0}{N^2}$ 10^{17} s^2 cm^{-1}
P 2 VPI / CHLOROFORME
$C = 3 \cdot 10^{-2}$ G cm^{-3}
○ t = − 5° C
□ t = + 5° C
△ t = +15° C
▽ t = +25° C
1000
500
0
1
10
100
N_{MHz}

Figure 12

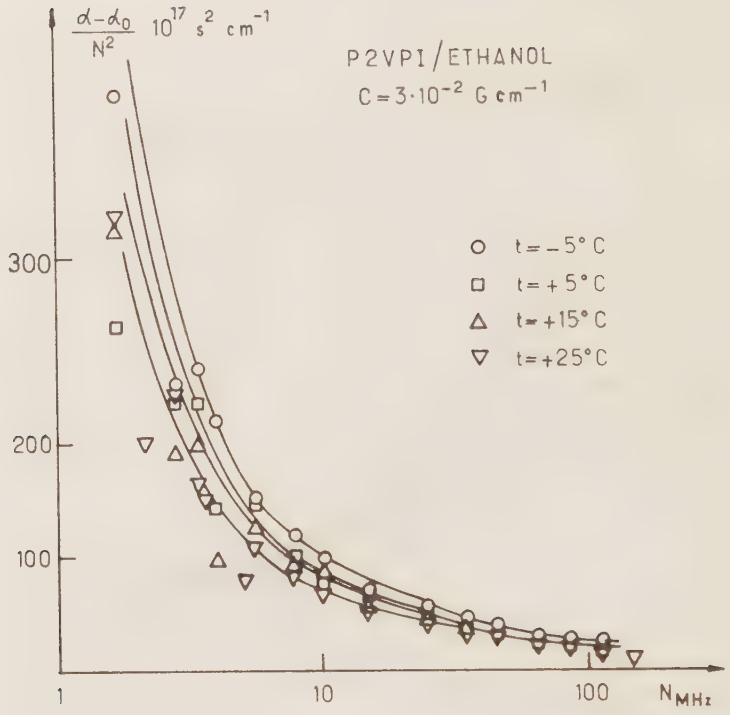


Figure 13

On observe dans les trois cas une augmentation de l'absorption lorsque la température baisse et une diminution de cette variation lorsque la fréquence augmente. Les points expérimentaux ne sont pas compatibles avec une relaxation unique, mais avec deux relaxations. Les paramètres des courbes représentées sur les Figures ci-dessus sont donnés dans le Tableau 4.

Solvant	T°C	$a_1 \cdot 10^{17}$ $s^2\ cm^{-1}$	$a_2 \cdot 10^{17}$ $S^2\ cm^{-1}$	$N_1 \cdot 10^6$ MHz	$N_2 \cdot 10^6$ MHz	$b \cdot 10^{17}$ $S^2\ cm^{-1}$
DIOXANE	+ 15	900	70	1,8	20	2
	+ 25	480	75	2,2	20	2
	+ 35	175	80	3	20	2
	+ 45	60	85	4	20	2
CHLOROFORME	- 5	850	210	5	30	- 50
	+ 5	600	225	5	30	- 50
	+ 15	400	200	5	30	- 50
	+ 25	225	175	5	35	- 50
ETHANOL	- 5	1900	70	1,1	30	15
	+ 5	1600	60	1,1	25	15
	+ 15	1400	60	1,1	25	15
	+ 25	1200	50	1,1	25	15

Tableau 4

On constate que :

1) les fréquences de relaxation N_1 et N_2 ne varient pas ou très peu avec la température,

2) la limite haute fréquence b de la deuxième relaxation est indépendante de la température,

3) l'amplitude de la première relaxation augmente lorsque la

température baisse.

En examinant ce Tableau de plus près, on est amené à faire deux remarques supplémentaires :

- les fréquences de relaxation ne sont pas les mêmes dans les différents solvants.
- la variation de la première amplitude de relaxation en fonction de la température est beaucoup plus faible dans l'éthanol que dans le dioxane et le chloroforme.

Comparons l'influence de la nature du solvant respectivement pour le PMM et pour la P2VP. La Figure 14 représente les variations de la quantité $\frac{\alpha - \alpha_o}{\alpha_o} \cdot \frac{1}{c}$ en fonction de la température pour le PMM syndiotactique en solution dans le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le toluène.

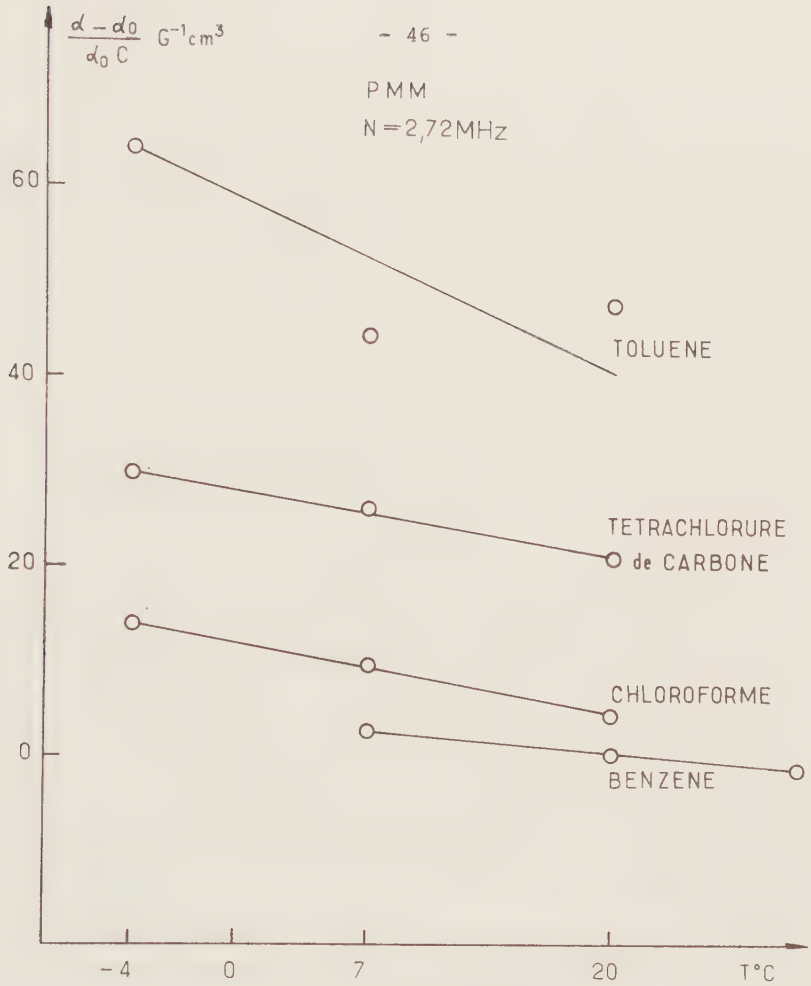

$\frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0 C}$ $G^{-1}cm^3$
PMM
N=2,72MHz
60
40
20
0
TOLUENE
TETRACHLORURE
de CARBONE
CHLOROFORME
BENZENE
-4
0
7
20
T°C

Figure 14

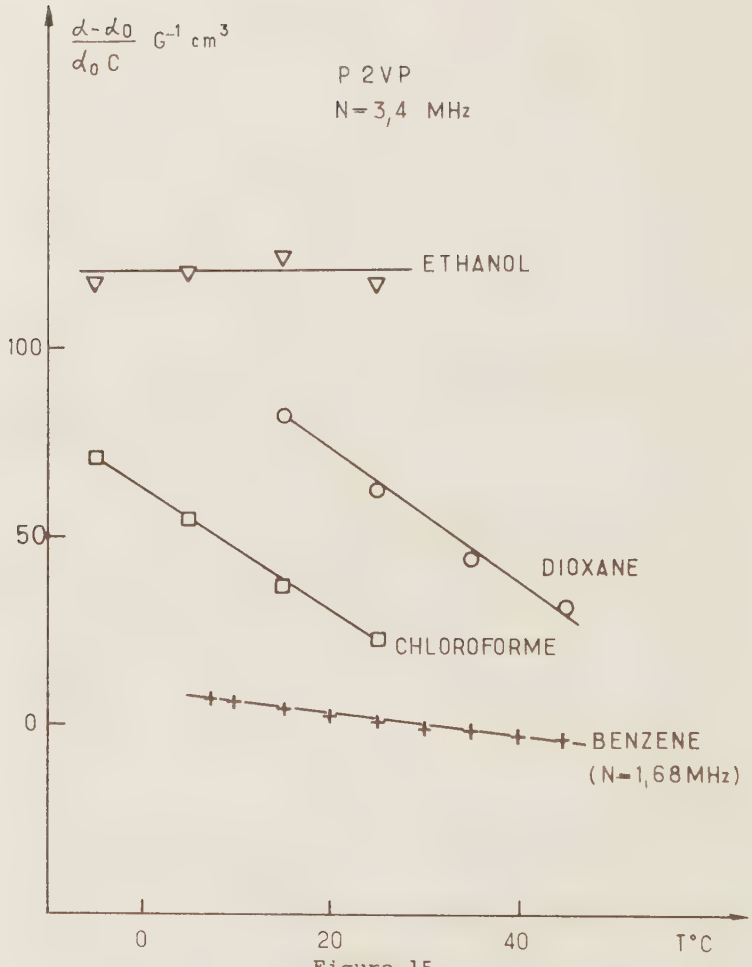

$\frac{\alpha-\alpha_0}{\alpha_0 C}$ G^{-1} cm^3
P 2VP
N=3,4 MHz
ETHANOL
100
50
0
DIOXANE
CHLOROFORME
BENZENE
(N=1,68MHz)
0
20
40
T°C

Figure 15

Sur la Figure 15 nous avons représenté les variations de la même quantité $\frac{\alpha - \alpha_o}{\alpha_o} \cdot \frac{1}{c}$ en fonction de la température pour la P2VP I en solution dans le dioxane, le chloroforme et l'éthanol et pour la P2VP IV en solution dans le benzène.

V - VARIATION THERMIQUE DE L'ABSORPTION DU PMM - INFLUENCE DE LA TACTICITE DU POLYMERE

Nous avons particulièrement étudié l'influence de la tacticité du polymère sur l'absorption ultra-sonore dans le cas du PMM. En effet, la RMN permet de définir facilement le taux de tacticité du PMM, alors que dans le cas de la P2VP, elle permet simplement d'affirmer que le polymère est isotactique ou ne l'est pas. Une étude systématique de l'effet de la tacticité dans le cas de la P2VP n'est donc pas possible. Nous avons cependant déterminé les spectres d'absorption de 4 échantillons de P2VP III isotactique de masses s'échelonnant entre $M_w = 0{,}106.10^6$ et $M_w = 0{,}46.10^6$ g/mole. Dissous dans le chloroforme à la concentration de $3{,}4.10^{-2}$ g cm^{-3}, ils ont donné des absorptions inférieures à celles trouvées pour des échantillons atactique dans le domaine de fréquences1,5 - 15 MHz, comme l'indique la Figure 16. Sur cette Figure, on a porté la courbe représentant les spectres de l'échantillon de P2VP III isotactique. Mais cette différence est trop faible pour donner suite à une étude complète.

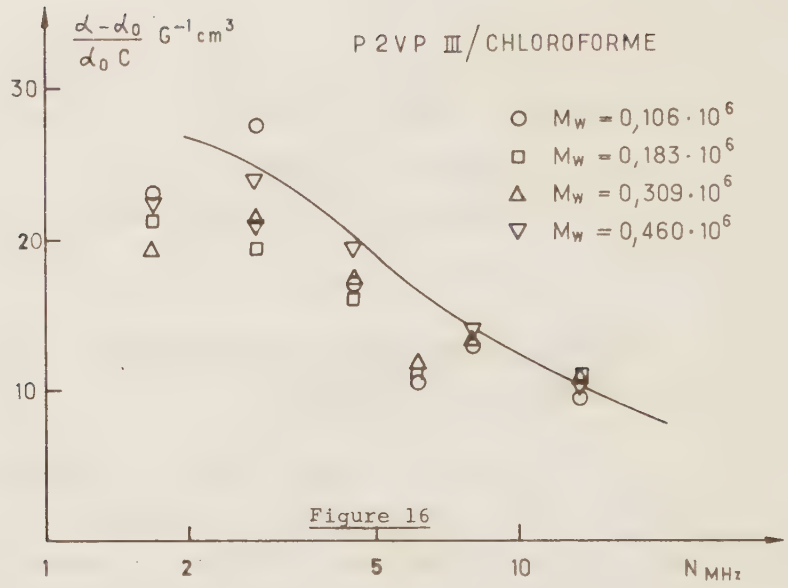


Figure 16

Les caractéristiques des PMM étudiés ont été données dans le premier paragraphe de ce Chapitre. Cette étude a été faite pour des solutions benzéniques de concentration $c = 4.10^{-2}$ g cm^{-3} entre 7° et 40°C.

Remarque : l'incrément d'indice de réfraction $\frac{dn}{dc}$ (n indice de réfraction, c concentration) d'une solution de PMM dans le benzène est nul, nous n'avons donc pas pu contrôler la concentration en mesurant l'indice de réfraction de la solution. Pour y remédier, nous avons périodiquement comparé l'absorption de la solution à celle d'une solution fraîchement préparée.

Les résultats expérimentaux relatifs au PMM syndio sont représentés sur les Figures 17 et 18. Sur la Figure 17

figurent les points relatifs aux températures de 7° C, 20° C et 40° C. Pour éviter un trop grand encombrement de cette Figure, les points expérimentaux relatifs à la température intermédiaire de 30° C sont portés sur la Figure 18.

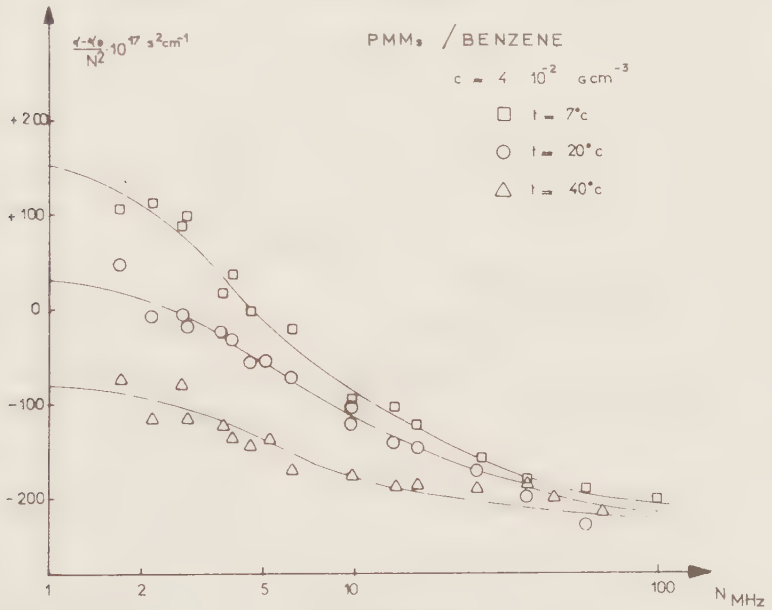


Figure 17

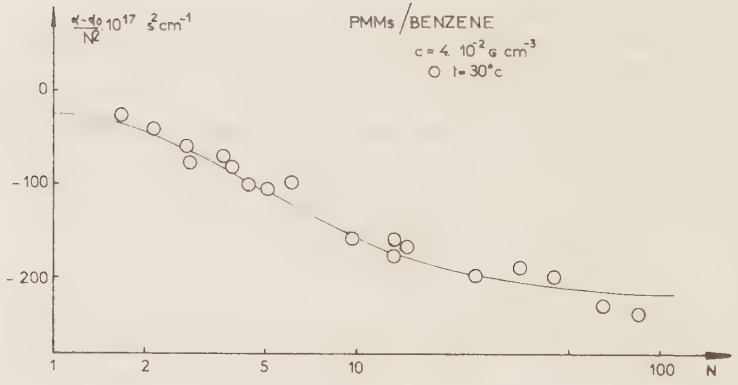


Figure 18

Les spectres d'absorption ultra-sonore ne sont pas compatibles avec une relaxation unique, mais il est possible de les représenter par une somme de deux relaxations (cf. équation (15)). Les courbes représentées sur les Figures 17 et 18 ont pour paramètres :

T°C	$a_1.10^{17}$ S^2 cm^{-1}	N_1 MHz	$a_2.10^{17}$ S^2 cm^{-1}	N_2 MHz	$b.10^{17}$ S^2 cm^{-1}
7	280	$3,8.10^6$	105	25.10^6	- 215
20	170	$4,5.10^6$	90	25.10^6	- 220
30	150	$4,5.10^6$	50	20.10^6	- 220
40	125	$5 .10^6$	20	25.10^6	- 220

Tableau 5

Les résultats expérimentaux relatifs au PMM atactique sont représentés sur les Figures 19 et 20.

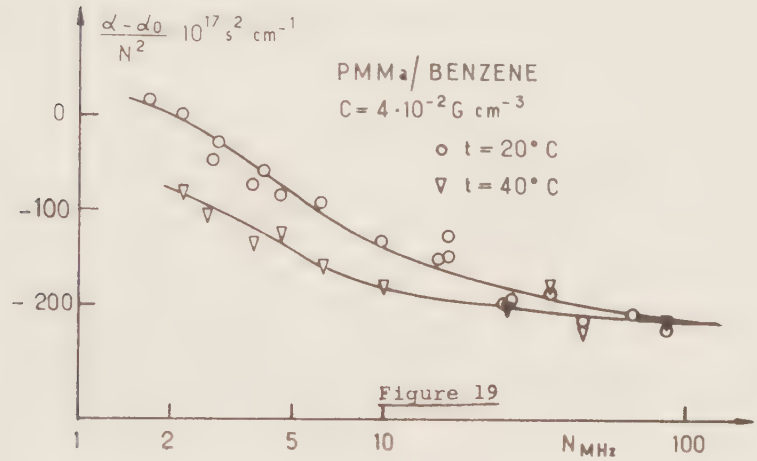


Figure 19

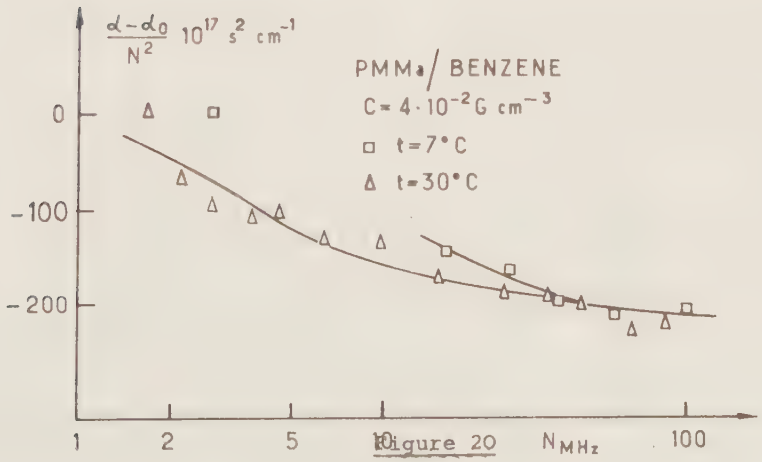


Figure 20

Les spectres sont compatibles avec la somme de deux relaxations. Les valeurs des paramètres des courbes tracées sur les Figures sont entachés d'une grande imprécision car la différence d'absorption entre 1 et 100 MHz est faible. Le Tableau 6 donne les valeurs de ces paramètres.

T°C	$a_1.10^{17}$ $s^2\ cm^{-1}$	N_1 MHz	$a_2.10^{17}$ $s^2\ cm^{-1}$	N_2 MHz	$b.10^{17}$ $s^2\ cm^{-1}$
20	210	4.10^6	50	30.10^6	- 220
30	180	3.10^6	50	35.10^6	- 220
40	160	$3,5.10^6$	20	35.10^6	- 220

Tableau 6

Les résultats relatifs au PMM isotactique sont représentés sur les Figures 21 et 22.

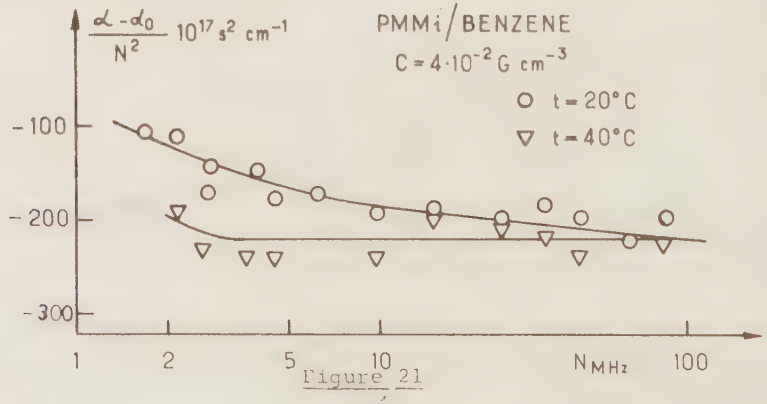


Figure 21

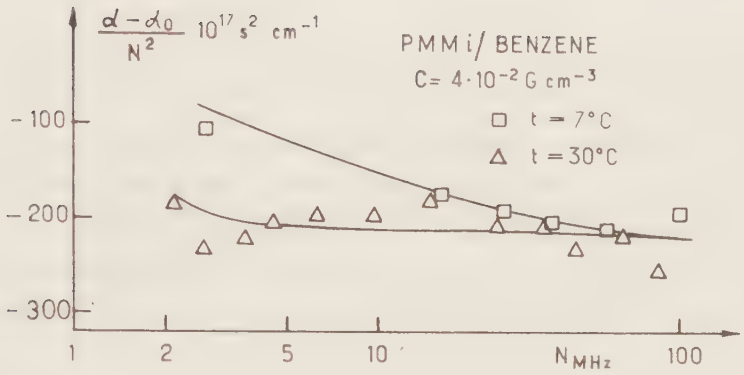


Figure 22

La différence d'absorption est trop faible pourqu'on puisse déterminer les paramètres des courbes passant par les points expérimentaux.

L'analyse de l'ensemble de ces spectres nous amène aux conclusions suivantes :

1 - Pour une même température, la différence d'absorption entre 1 et 100 MHz augmente lorsque le taux de syndiotacticité du PMM augmente.

2 - Quelque soit le PMM, il y accroissement de l'absorption ultra-sonore lorsque la température s'abaisse, et diminution de cet effet lorsque la température augmente. Cette conclusion est identique à celle fournie par l'étude du PS et de la P2VP.

3 - A 100 MHz, tous les spectres tendent vers une même valeur quelle que soit la tacticité du PMM et quelle que soit la température à laquelle ont été faites les mesures.

D'autre part, les Tableaux 5 et 6 montrent que :

1) les fréquences de relaxation N_1 et N_2 varient très peu avec la température. Elles sont du même ordre de grandeur, que le PMM soit syndiotactique ou atactique.

2) les deux amplitudes de relaxation augmentent lorsque la température diminue.

INTERPRETATION DES RESULTATS

L'ensemble de nos résultats expérimentaux montre que les fréquences de relaxation ne varient pas ou varient très peu avec la température. Ce comportement non arrhénien a également été observé dans les propriétés diélectriques des liquides associés [19] et pour certains cristaux liquides [20]. Il est incompatible, comme nous allons le montrer par la suite, avec le modèle classique à deux états considéré par d'autres auteurs [16].

Un modèle non arrhénien susceptible d'expliquer nos observations a été proposé par CERF [21,22]. Le modèle comporte deux états 1 et 2, séparés par une barrière de potentiel caractérisée par des enthalpies et des entropies d'activation. L'intervention d'entropies de réaction et d'activation est naturelle pour un changement de configuration coopératif. La particularité du modèle réside en ce que l'une des enthalpies d'activation ΔH_1 ainsi que l'entropie d'activation ΔS_1 correspondante sont négatives. En général l'enthalpie d'activation ΔH_2 est positive, donc de signe contraire à ΔH_1. Un comportement non arrhénien peut alors en résulter par suite de la circonstance suivante : Le produit $T\tau$ (τ temps de relaxation, T température absolue) est maximal pour la température T_S telle que :

$$e^{-\frac{\Delta G}{RT_S}} = -\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} \qquad (16)$$

où ΔG_1 et ΔG_2 sont les enthalpies libres d'activation, $\Delta G = \Delta G_1 - \Delta G_2$ l'enthalpie libre de réaction, avec $\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1$ et $\Delta G_2 = \Delta H_2 - T\Delta S_2$. ΔS_1 et ΔS_2 désignent les entropies d'activation.

Lorsque ΔH_1 et ΔH_2 sont de signes contraires, l'existence de la température T_S est assurée. Il est possible d'observer le comportement non-arrhénien lorsque de plus T_S est voisin de la température ambiante. Si par exemple $\Delta H_1 < 0$, nécessairement $\Delta S_1 < 0$ avec $|T\Delta S_1| > |\Delta H_1|$ afin que $\Delta G_1 > 0$. Il est facile de voir que les inégalités précédentes sont justement susceptibles d'être remplies pour une transformation ordre-désordre coopérative. En effet, si l'état de transition $\mathcal{C}$ est partiellement ordonné et relativement compact, le passage $1 \rightarrow \mathcal{C}$ s'accompagne d'une perte d'entropie et d'une perte d'enthalpie. En général le passage $2 \rightarrow \mathcal{C}$ s'accompagne d'un gain d'enthalpie et d'entropie. Cette situation est illustrée sur la Figure 24.

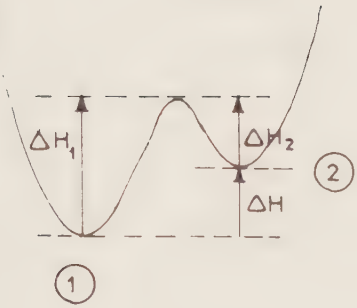


Figure 23 - Modèle à barrières enthalpiques

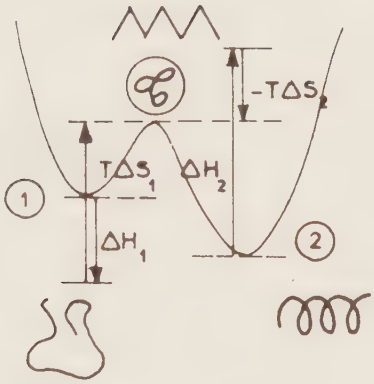


Figure 24 - Modèle non arrhénien

I - DISCUSSION DU MODELE A BARRIERES ENTHALPIQUES

BAUER et HÄSSLER ont fait une étude semblable à la nôtre pour un polystyrène. Ils ont interprété la variation thermique de l'absorption ultra-sonore par des changements de configuration locaux dûs à une isomérie de rotation. Mais, comme nous allons le voir, nos propres résultats sont sensiblement différents de ceux de Bauer et Hässler. Sur la Figure 25, on a porté les résultats de ces derniers auteurs relatifs à un polystyrène dissous dans le tétrachlorure de carbone à la concentration de 10^{-1} gcm^{-3}. Cette figure représente la variation de la quantité

$\lambda(\alpha - \alpha_\infty)$ en fonction de N, α étant l'absorption ultra-sonore de la solution, α_∞ la limite haute fréquence de α, et λ la longueur d'onde. La fréquence à laquelle $\alpha(\lambda - \lambda_\infty)$ est maximum est la fréquence de relaxation.

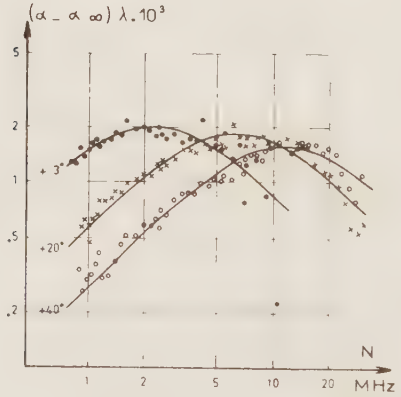


Figure 25 - PS/CCl_4 - Résultats expérimentaux de BAUER et HÄSSLER pour 3 températures; $c = 10^{-1}$ gcm^{-3}

Nous avons choisi la même représentation graphique pour nos résultats relatifs à la P2VP dissoute dans le chloroforme à la concentration de 3.10^{-2} g cm^{-3} (Figure 26).

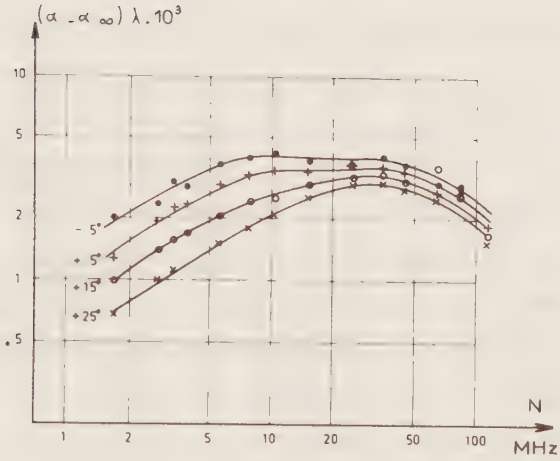


Figure 26 - P2VP/$CHCl_3$ - Résultats expérimentaux pour 4 températures; c = 3.10^{-2} gcm^{-3}

La confrontation de ces deux Figures montre que :

- Alors que les mesures de BAUER et HÄSSLER effectuées entre 1 MHz et 25 MHz ne montrent qu'une relaxation, les nôtres effectuées entre 1,5 MHz et 100 MHz mettent en évidence une deuxième relaxation.

- Pour un intervalle de température identique (30° C) , la fréquence de relaxation varie de 2 à 16 MHz sur la Figure 25

relative au PS de BAUER et HÄSSLER, alors que sur la Figure 26 la fréquence à laquelle se situe le maximum varie d'un facteur 2 tout au plus; à - 5°C et à + 5°C deux maxima très faibles sont visibles. Dans ce cas on désignera par "maximum" la région centrale de la courbe située entre ces deux maxima. Le glissement apparent du "maximum" est dû au fait que l'amplitude de la première relaxation varie avec la température, alors que l'amplitude de la deuxième relaxation est pratiquement indépendante de la température, comme le montre le Tableau 4.

La faible variation des fréquences de relaxation avec la température, telle que la fournit nos mesures, ne peut pas être expliquée à l'aide du modèle cinétique proposé par BAUER et HÄSSLER. Ces derniers supposent que le modèle comporte deux états séparés par une barrière purement enthalpique (Figure 23). Si les barrières sont grandes devant RT [23], la fréquence de relaxation est de la forme :

$$N_r = \frac{\sigma kT}{2\pi h} \left(e^{-\frac{\Delta H_1}{RT}} + e^{-\frac{\Delta H_2}{RT}} \right) \qquad (17)$$

où h et k sont respectivement les constantes de Planck et de Boltzmann, σ le facteur de transmission de la théorie d'Eyring. P. LEMARECHAL a montré [13] que le rapport des fréquences de relaxation N_{r1} et N_{r2} correspondant aux

températures extrêmes du domaine étudié serait alors nettement supérieur à deux. Le modèle envisagé par BAUER et HÄSELER prévoit donc une variation de la fréquence de relaxation incompatible avec nos résultats expérimentaux.

II - MODELE NON-ARRHENIEN

Pour décrire une relaxation de la molécule en chaîne à l'aide du modèle représenté sur la Figure 24, il est nécessaire d'imaginer qu'elle comporte des sytèmes relaxants indépendants, à raison de 1 tous les p chaînons. Le modèle à deux états de la Figure 24 sera appliqué à chacun de ces sytèmes.

Pour rendre compte de l'existence de deux relaxations dans deux domaines de fréquence différents, on envisagera en fait deux séries de systèmes relaxants répartis le long de la chaîne à raison d 1 tous les p_1 chaînons et 1 tous les p_2 chaînons. Ceci suppose qu'il n'y a pas de couplage entre les deux systèmes relaxants. Cette hypothèse est justifiée pour l'instant par les simplifications qu'elle introduit. Il est d'ailleurs possible d'imaginer que deux segments voisins de la chaîne subissent chacun un changement de configuration indépendamment de l'autre. Ce point sera encore précisé ultérieurement.

Appelons n_1 et n_2 les concentrations de ces systèmes dans la solution en moles par gramme . On a:

$$(18) \qquad n_1 = \frac{c}{\rho M p_1} \qquad n_2 = \frac{c}{\rho M p_2}$$

où c est la concentration de la solution en gcm^{-3}, ρ sa masse spécifique et M la masse moléculaire du chaînon monomérique.

On admettra que les relaxations sont purement thermiques, ce qui permet de négliger les variations de volume qui accompagnent les transformations envisagées., (ceci n'exclut pas que les paramètres thermodynamiques et cinétiques puissent dépendre d'interactions polymère-solvant).

Pour le modèle non-arrhénien envisagé, on a les équations suivantes [21,22]:

$$(19) \qquad \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT} = \frac{d \ln \frac{\alpha}{\tau^3}}{d \ln T}$$

$$(20) \qquad e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = \frac{\frac{\Delta H}{RT} - \gamma}{\frac{\Delta H}{RT} + \beta}$$

$$(21) \qquad n^{-1} = \frac{\tau}{\alpha}\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)^2 \frac{e^{-\frac{\Delta G}{RT}}}{\left(1 + e^{-\frac{\Delta G}{RT}}\right)^2}$$

$$(22) \qquad \frac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{R} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT} - \frac{\Delta G}{RT} - 2 \ln\left[\sigma \frac{kT}{h} \tau\left(1 + e^{-\frac{\Delta G}{RT}}\right)\right]$$

où l'on a posé :

$$(23) \qquad \alpha = A^{-1} \frac{\Delta\alpha}{\omega^2} \; ; \quad A = \frac{R(\gamma - 1)}{2V C_p} \; ; \quad \beta = \frac{d \ln \frac{T^2\alpha}{\tau}}{d \ln T}$$

Ces 4 équations contiennent 5 inconnues: ΔH_1; ΔH_2; ΔS_1; ΔS_2 et n. Pour déterminer tous les paramètres du modèle, il est donc nécessaire de pouvoir mesurer, par exemple, la variation de la pente β en fonction de T. Cette pente varie notablement autour de la température de transition T_t telle que :

$$e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = 1$$

à laquelle $\frac{T^2\alpha}{\tau}$ présente un maximum. Les deux formes 1 et 2 sont donc équimoléculaires.

$$(24) \qquad n^{-1} = -\frac{T^2\tau}{2\alpha} \frac{d^2}{dT^2}\left(\frac{T^2\alpha}{\tau}\right)$$

Les équations (19) à (22) peuvent être écrites avec un facteur de dégénérescence D d'un des états de la molécule. Ceci n'est toutefois pas nécessaire lorsque la dégénérescence n'intervient que pour augmenter l'entropie configurationnelle de cet état. Dans ce cas, le terme entropique additionnel est égal à $R \ln D$ (24).

III - APPLICATION AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Application numérique

1 - préparation du calcul numérique

Pour simplifier la résolution sur machine du système d'équations précédent, il est avantageux de l'écrire sous la forme suivante :

$$\left\{\begin{array}{l}
\left(\dfrac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{RT}\right)^2 = 4\, n^{-1}\, \dfrac{\alpha}{\tau} + \beta^2 \\[2ex]
\dfrac{\Delta G_1 - \Delta G_2}{RT} = \ln \dfrac{\frac{\Delta H}{RT} + \beta}{\frac{\Delta H}{RT} - \beta} \\[2ex]
T(\Delta S_1 - \Delta S_2) = \Delta H - \Delta G \\[2ex]
\dfrac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT} = \dfrac{d \ln \frac{\alpha}{\tau}}{d \ln T} = 2\, \dfrac{d \ln \tau}{d \ln T} \\[2ex]
\dfrac{\Delta S_1 + \Delta S_2}{R} = \dfrac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT} - \dfrac{\Delta G}{RT} - 2 \ln \left[\dfrac{\sigma k T}{h}\ (1 + e^{-\frac{\Delta G}{RT}})\right]
\end{array}\right.$$

Posons

$$\left.\begin{array}{l}
a = \dfrac{d \ln \frac{\alpha}{\tau}}{d \ln T} \\[2ex]
b = \dfrac{4\rho\, M}{c}\, \dfrac{\alpha}{\tau} \\[2ex]
c = -\,2\, \dfrac{d \ln \tau}{d \ln T} \\[2ex]
d = \dfrac{k}{h}\, T\tau
\end{array}\right\}$$ variables expérimentales

p nombre de chaînons monomériques par système relaxant

Pour chaque système de valeurs de p et des variables expérimentales le calcul donnera les valeurs de ΔH; ΔH_1 (et ΔH_2); ΔS indépendamment de toute hypothèse sur la valeur du coefficient de transmission σ. Les valeurs de ΔS_1 (et ΔS_2) par contre dépendent de celle de σ : Nous reviendrons sur ce point au paragraphe (b) de ce Chapitre.

Nous allons donner pour les solvants et les polymères étudiés la valeur des coefficients intervenant dans les différentes équations que nous utilisons.

α) formule (18) $n = \dfrac{c}{M\ p}$

La masse du chaînon monomérique est

M = 105 g/mole dans le cas de la P2VP

M = 100 g/mole dans le cas du PMM

Dans le Tableau 5 figurent la densité ρ et la variation de la densité en fonction de la température $d\rho/dT$ pour les différents solvants.

Solvant	densité ρ g/cm^3 à 25°C	$\frac{d\rho}{dT}$
Dioxane	1,0336	$0,9 \cdot 10^{-3}$
$CHCl_3$	1,49	$1,9 \cdot 10^{-3}$
EtOH	0,789	$0,86 \cdot 10^{-3}$
C_6H_6	0,879	$\sim 10^{-3}$

Tableau 5

On constate que $d\rho/dT$ est très petit. Comme de plus l'intervalle de température est faible, nous avons négligé le terme correctif $\frac{d\rho}{dT} \cdot \Delta T$

La concentration de la P2VP dans le chloroforme, l'éthanol et le dioxane est de 3.10^{-2} gcm^{-3}. Celle du PMM dans le benzène est de 4.10^{-2} gcm^{-3}. La dernière colonne du Tableau 6 donne la relation entre n et p pour les valeurs numériques précédentes des différents paramètres.

Tableau 6

Polymère	Solvant	n
P2VP	dioxane	$\frac{2,76}{p} \cdot 10^{-4}$
	$CHCl_3$	$\frac{1,92}{p} \cdot 10^{-4}$
	EtOH	$\frac{3,62}{p} \cdot 10^{-4}$
PMM	Benzène	$\frac{4,56}{p} \cdot 10^{-4}$

β) formule (23)

Dans le Tableau 7 figurent les caractéristiques des solvants :

Solvant	Dioxane	Chloroforme	Ethanol	Benzène	Réf.
C_p cal g^{-1} $d°^{-1}$	0,42	0,23	0,59	0,41	
$\frac{1}{C_p}\frac{\Delta C_p}{\Delta t}$		$1,21 . 10^{-3}$	$1,73.10^{-3}$	$3,31.10^{-3}$	(25)
γ	1,4	1,36	1,21	1,45	(26)
V à 25°C cm S^{-1}	$1,376.10^5$	$0,987. 10^5$	$1,207.10^5$	$1,295.10^5$	(27)
$\frac{dV}{dt}$ cm S^{-1} $d°^{-1}$	4.10^2	$3,4 . 10^2$	4.10^2	$4,65.10^2$	(27)

Tableau 7

Par la suite, nous avons négligé les variations de C_p avec la température (comme l'ont fait BAUER et HÄSSLER dans le cas du benzène et du tétrachlorure de carbone).

Remarque - N'ayant pas trouvé la valeur exacte de $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, nous nous sommes référés au travail de SCHULTZE [26] qui a constaté que, pour un liquide non associé, $M(C_p - C_v) \simeq 10$ à 11 (M masse moléculaire du solvant). Cette relation est vraisemblablement valable dans le cas du dioxane : l'absorption ultra-sonore de ce solvant augmente lorsque la température croît, ce qui veut dire, d'après la classification de PINKERTON [28], que le dioxane est un liquide non associé. On peut donc admettre $\gamma = 1,4$.

Dans ces conditions, on en déduit les valeurs de α figurant dans le Tableau 8. Le domaine d'erreurs de ces différentes valeurs a été précisé dans le chapitre précédent.

Les courbes qui donnent la variation de $\ln \frac{T^2\alpha}{\tau}$ en fonction de $\ln T$ ne présentent pas toujours de maximum, c'est-à-dire que la température de transition ne se situe pas toujours dans le domaine de température exploré. Nous ne pourrons pas, dans cecas, déterminer directement le nombre de chaînons faisant partie du système relaxant.

2 - température de transition à l'intérieur du domaine de température exploré

Les résultats expérimentaux ne font apparaître un maximum de $\frac{T^2\alpha}{\tau}$ que pour la deuxième relaxation de la P2VP en solution dans le chloroforme (Figure 29). Encore faut-il

	T °C	A . 10^5	a_1 .10^{17}	α_1 .10^{12}	N_1 .10^6	a_2 .10^{17}	α_2 .10^{12}	N_2 .10^6
P2VP/Dioxane	15	0,668	900	34,3	1,8	70	2,66	20
	25	0,688	480	17,7	2,2	75	2,78	20
	35	0,708	175	6,3	3	80	2,88	20
	45	0,730	60	2,08	4	85	2,96	20
P2VP/$CHCl_3$	- 5	1,43	850	15,1	5	210	3,72	30
	+ 5	$1,47_5$	600	10,3	5	225	3,86	30
	+ 15	$1,52_5$	400	$6,6_5$	5	200	3,33	30
	+ 25	$1,57_5$	225	$3,6_2$	5	175	2,65	35
P2VP/EtOH	- 5	0,266	1900	181	1,1	70	6,68	30
	+ 5	0,274	1600	148	1,1	60	5,55	25
	+ 15	0,283	1400	125	1,1	60	5,4	25
	+ 25	0,293	1200	104	1,1	50	4,33	25
PMMS/Benz.	7	0,785	280	9,04	3,8	105	3,36	25
	20	0,821	170	5,18	4,5	90	2,715	25
	30	0,851	150	4,41	4,5	50	1,43	25
	40	0,883	125	3,56	5	20	0,57	25
PMMA/Benz	20	0,821	210	8,65	4	50	1,54	30
	30	0,851	180	5,36	3	50	1,49	35
	40	0,883	160	4,58	3,5	20	0,57	35

Tableau 8

souligner, qu'à la précision des mesures, $\frac{T^2\alpha}{\tau}$ pourrait être considéré comme indépendant de T dans le domaine étroit de température exploré. Il n'est donc pas certain que la température de transition soit dans ce domaine.

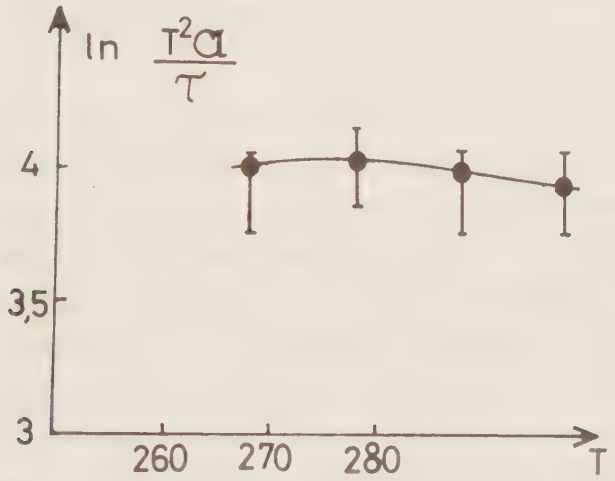


Figure 29 - 2e. relaxation. P2VP/chloroforme p = 4

A titre purement indicatif, l'application de l'équation (24) nous a fourni pour p une valeur de l'ordre de 4 ou 8. Les équations (19) à (22) nous ont alors fourni des valeurs des enthalpies d'activation et de l'entropie de réaction données dans le Tableau 9. On a représenté sur la Figure 29, outre les résultats expérimentaux, les valeurs théoriques de la quantité $\frac{T^2\alpha}{\tau}$ calculées à partir des n; ΔH_1; ΔH_2 et ΔS figurant dans le Tableau 9.

3 - température de transition en dehors du domaine de température exploré

Les valeurs expérimentales données dans le Tableau 8 permettent de calculer pour chaque valeur de n et à chaque température les valeurs de ΔH; ΔH_1 (et ΔH_2); ΔS.

On constate que les enthalpies et entropies d'activation varient légèrement avec la température. Le modèle de R.CERF, de son côté, comporte des enthalpies et entropies de réaction et d'activation indépendantes de la température. Nous avons cherché à déterminer si les résultats des mesures étaient compatibles avec ce modèle, en procédant de la manière suivante : on a choisi des valeurs constantes des enthalpies et entropies de réaction et d'activation, compatibles avec celles déterminées de la manière expliquée ci-dessus. A partir des valeurs de ces paramètres, on a calculé ce que seraient les grandeurs expérimentales et on acherché s'il y avait compatibilité ou non entre la théorie et l'expérience. Il est apparu que la première relaxation de la P2VP dissoute dans le dioxane et la première relaxation de la P2VP dissoute dans le chloroforme peuvent être décrites par le modèle théorique si on admet que le nombre de chaînons participant au changement de configuration est de l'ordre de 15. Les valeurs correspondantes des enthalpies et entropies de réaction et d'activation figurent dans le Tableau 9.

Les valeurs expérimentales et théoriques des quantités $\ln \frac{T^2 \alpha}{\tau}$ et $\ln \tau$ en fonction de $\ln T$ sont représentées sur les Figures 30 et 31 pour les valeurs de n; ΔH; ΔH_1 (et ΔH_2) ΔS donnés dans le Tableau 9.

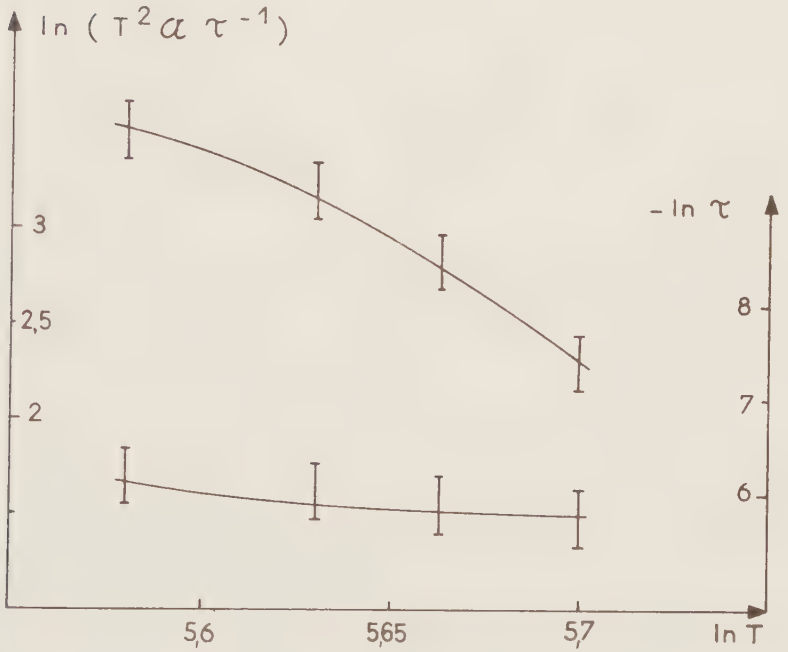


Figure 30 - P2VP/$CHCl_3$ - 1ère. relaxation p = 15

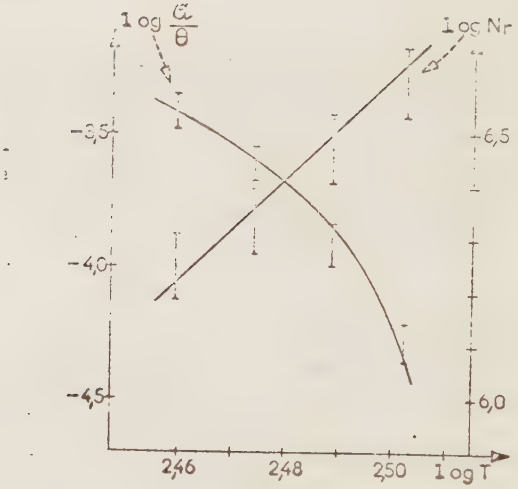


Figure 31 - P2VP/dioxane - lère. relaxation p = 14

b) discussion

Le Tableau 9 rassemble toutes les valeurs de p déterminées de la façon décrite ci-dessus, ainsi que les valeurs des enthalpies et entropies correspondantes dans les différents cas considérés.

	p	ΔH	ΔH_1	ΔH_2	$\Delta S (=\Delta S_1)$	T_t
P2VP / dioxane lère.relax.	14	- 11,3	- 5,9	5,4	- 44,2	- 17
P2VP / dioxane 2e. relax.	<10	(a) - 3,8	(a) - 1,2	(a) 2,6	(a) - 10	(a) 107
P2VP / $CHCl_3$ lère. relax.	10 à 30	- 8 ± 1,4	- 8,2 ± 0,9	- 0,3 à + 0.7	- 35 ± 6	- 34 à - 18
P2VP / $CHCl_3$ 2e. relax.	4 à 8	- 4,3 - 6,1	- 2,7 - 3,6	1,6 2,5	- 15,6 - 21,8	3 7
P2VP /EtOH lère. relax.	1	- 2,6	- 2,7	- 0,08	- 12,6	- 70
P2VP /EtOH 2e. relax.	Pas de bonne solutions					
PMM / Bz	Imprécis					

(a) : valeur pour p = 5

Tableau 9 - ΔH; ΔH_1 et ΔH_2 exprimés en k/cal/mole; ΔS en cal/mole d°; T_t en °C

Remarque - On notera que pour la P2VP en solution dans l'éthanol l'application des équations (19) à (23) fournit p = 1, valeur peu admissible du fait qu'elle conduirait à des mouvements relatifs importants de différentes portions de chaîne. De plus la température de transition serait de - 70° C, valeur difficilement compatible avec le fait que l'amplitude de relaxation varie peu avec la température (cf. Figure 15). Il semble donc que les équations (19) à (23) ne soient pas applicables dans ce cas.

Ceci suggère que le comportement de la P2VP en solution dans l'éthanol est influencé par un facteur additionnel qui ne se manifeste pas pour la P2VP en solution dans le chloroforme ou dans le dioxane. L'éthanol étant un solvant associé, contrairement au chloroforme et au dioxane, la transconformation est probablement accompagnée d'un changement de volume qui donne lieu à une relaxation de structure. On pourrait facilement modifier les équations (19) à (23) pour tenir compte d'un tel changement de volume, mais ceci introduirait un sixième paramètre.

L'incertitude sur p est relativement grande du fait que le domaine de température exploré n'a pas dépassé 30° C, par suite des limitations dues à notre montage interférométrique. Mais les ordres de grandeur trouvés sont raisonnables.

Remarquons que d'après la définition de p/, ce nombre indique seulement que les systèmes relaxants sont répartis sur la chaîne polymérique à raison de 1 système tous les p chaînons. Le nombre de chaînons qui participe au changement de

conformation peut être inférieur à p [13]. Ceci justifie une remarque antérieure selon laquelle il peut arriver que des systèmes relaxants différents soient indépendants les uns des autres en première approximation.

Les valeurs numériques des enthalpies et entropies données dans le Tableau (9) sont indépendantes de toute hypothèse sur le coefficient de transmission σ. On constate que l'enthalpie d'activation ΔH_1 est négative, conformément aux caractéristiques du modèle non-arrhénien envisagé. Il va de même de l'entropie d'activation ΔS_1 (cf. page 61). Si nous supposons comme on le fait en général que le coefficient σ est voisin de l'unité, l'entropie d'activation ΔS_2 ainsi calculée est également négative. A titre d'exemple, l'entropie d'activation ΔS_2 correspondant à la première relaxation de la P2VP en solution dans le dioxane pour $p = 14$ aurait pour valeur - 8 cal/mole d°. L'état de transition $\mathcal{C}$ serait donc plus ordonné que l'état final 2, ce qui est difficilement concevable. Il est plus naturel de supposer que les deux configurations ordonnées $\mathcal{C}$ et 2 ont des entropies voisines, donc de poser $\Delta S_2 = 0$, ce qui donne $\Delta S = \Delta S_1$. Cette hypothèse conduit à des valeurs de σ inférieures à 1. En effet, si l'on pose $\sigma = 1$, la relation (22) donne une valeur apparente à l'entropie d'activation ΔS_2^a telle que :

$$\frac{\Delta S + 2\,\Delta S_2^a}{R} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT} - \frac{\Delta G}{R} - 2\,\ln\left[\frac{kT}{h}\,\tau\,(1 + e^{-\frac{\Delta G}{RT}})\right]$$

tandis que pour une valeur quelconque de σ on a :

$$\frac{\Delta S + 2\Delta S_2}{R} = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{RT} - \frac{\Delta G}{R} - 2\,\ln\left[\frac{kT}{h}\,\tau\,(1 + e^{-\frac{\Delta G}{RT}})\right] - 2\,\ln\sigma$$

On déduit de ces deux dernières équations que :

$$\Delta S_2^a - \Delta S_2 = R\,\ln\,\sigma$$

et si l'on fait $\Delta S_2 \simeq 0$, il reste $\Delta S_2^a \simeq R\,\ln\,\sigma$
Ceci conduit à des valeurs de σ comprises entre 10^{-3} et 10^{-5}.
On est ainsi conduit à se demander si le coefficient de transmission ne doit pas être considérablement plus petit que l'unité pour des systèmes coopératifs.

Il apparaît donc qu'il a été possible, à l'aide du modèle non-arrhénien à deux états, de rendre compte de l'ensemble de nos résultats expérimentaux, et d'en déduire les valeurs des paramètres moléculaires, notamment le nombre de systèmes relaxants par molécule.

* * * * * *

C O N C L U S I O N

Dans ce travail nous avons étudié l'influence de la température sur le spectre d'absorption ultra-sonore de certaines solutions polymériques : des solutions benzéniques de polyméthacrylate de méthyle (PMM) l'un atactique, l'autre isotactique, et le troisième syndiotactique, ainsi que des solutions de poly-2-vinylpyridine (P2VP) dans le dioxane, le chloroforme et l'éthanol.

Les mesures ont été faites à l'aide de techniques couramment utilisées au laboratoire : la technique par impulsion dans le domaine de fréquences 15 - 120 MHz et la technique interférométrique dans le domaine de fréquences 1 - 15 MHz. Cette dernière technique a été adaptée à une étude thermique.

Notre étude thermique a conduit aux conclusions suivantes :

1 - Il existe deux relaxations au moins dans le domaine de fréquences 1-120 MHz.

2 - La variation thermique des fréquences de relaxation est très faible.

3 - L'amplitude de la première relaxation croît lorsque la température décroît.

A concentration égale, les absorptions ultra-sonores de ces solutions tendent vers une même valeur aux fréquences élevées, quelle que soit la température et quelle que soit la tacticité (dans le cas des PMM).

Nous avons tout d'abord confirmé les caractéristiques suivantes de la relaxation observée : Dans les solutions polymériques étudiées, la quantité $\frac{\alpha - \alpha_o}{\alpha_o c}$ (où α_o est l'absorption ultra-sonore du solvant, constante dans le domaine de fréquence étudié, α l'absorption ultra-sonore de la solution, c la concentration en polymère) est indépendante de la concentration, pour une concentration inférieure à 10^{-1} g cm^{-3}. Cette même quantité est également insensible à la masse moléculaire du polymère. Le phénomène observé est donc un phénomène intramoléculaire. Comme il a déjà été suggéré, ce phénomène est vraisemblablement dû à une perturbation de l'équilibre entre plusieurs isomères de rotation du polymère produits par l'onde ultra-sonore.

Jusqu'à présent, seul un comportement arrhénien des temps de relaxation ultra-sonore avait été signalé pour les solutions polymériques (diminution du temps de relaxation avec la fréquence). Il n'est pas possible d'expliquer l'invariance de nos fréquences de relaxation avec la température à l'aide du modèle à deux niveaux séparés par une barrière enthalpique

tel que l'ont utilisé d'autres auteurs. Nous avons utilisé un modèle adapté à l'étude de phénomènes coopératifs proposé par R. CERF. Un certain nombre de chaînons participeraient au passage de l'état 1 à l'état 2, ce passage d'une configuration à une autre impliquant un changement d'enthalpie et d'entropie. Un tel système est susceptible de présenter un caractère non-arrhénien lorsque les deux enthalpies d'activation sont de signe contraire, donc lorsque l'une d'entre elle est négative. Ce modèle a été appliqué à chacune de nos deux relaxations, ce qui revient à négliger le couplage entre les deux systèmes relaxants.

Dans l'ensemble, ce modèle moléculaire rend compte de façon satisfaisante de nos résultats expérimentaux : Le nombre p de chaînons par système relaxant ainsi obtenu est de l'ordre de 15 pour la première relaxation. Il est inférieur à 10 pour la deuxième relaxation de la P2VP en solution dans ces solvants. L'incertitude sur p est grande du fait que le domaine de température exploré n'a pas dépassé 30°C, mais les ordres de grandeur sont raisonnables. On constate d'autre part que l'enthalpie d'activation ΔH_1 est négative, conformément aux caractéristiques du modèle non-arrhénien envisagé. Il en va de même de l'entropie d'activation ΔS_1.

On peut conclure que la spectroscopie ultra-sonore est une méthode appropriée à l'étude de changements de conformation locaux et coopératifs de molécules en chaîne lorsque les fréquences de relaxation sont dans le domaine de fréquences étudié.

* * *
* * * *

B I B L I O G R A P H I E

1) CERF R., ZANA R., CANDAU S.,
4e. Congrès International d'Acoustique
Copenhague (1962) Communication J.13

2) CERF R., LANG J., CANDAU S.,
J. Polymer Sci. 7 (1964) 163

3) CANDAU S.,
Ann. Phys. 9 (1964) 271

4) ZANA R.,
J.Chim.phys. 61 (1964) 1203

5) LANG J.,
J.Chim.phys. 66 (1969) 88

6) TONDRE C., CERF R.,
J.Chim.phys. 65 (1968) 1105

7) BAUER H.J., HÄSSLER H.,
6e. Congrès International d'Acoustique
Tokyo (1968) Communication J.5-11

8) BADER M., CERF R.,
Acustica 23 (1970) 31

9) EMERY J., GASSE S., ZAREMBOVITCH A.,
J. Chim.phys. 68 (1971) 393

10) LAMB J.,
Rendiconti della scuola internazionale di Fisica
"Enrico Fermi" XXVII.Corso, p.101

11) MUSA R.S.,
J.acoust. Soc.Amer. 30 (1958) 215

12) CERF R.,
Acustica 13 (1963) 417

13) LEMARECHAL P.,

Thèse, Strasbourg (1971)

14) TONDRE C., CERF R.,

J. Polymer Sci. 16-C (1967) 1813

15) TONDRE C.,

Thèse, Strasbourg (1969)

16) HÄSSLER H., BAUER H.J.,

Kolloïd Zeitschrift und Zeitschrift für

Polymere - Band 230 - Heft 1 (1968)

17) NOMURA H., KATO S., MIYAHARA Y.,

Nippon Kgaku Zasshi 90 (1969) 250

18) ARICHI S., MATSUURA H., TANIMOTO Y., MURATA H.,

Bull. Chem. Soc. Japan 39 (1966) 434

19) DUFFIC G.Mc., LITOWITZ T.,

J.chem.Phys. 37 (1962) 1699

20) MARTINOTY P., CANDAU S.,

C.R.Acad. SCi. Paris 271-B (1970) 107

HOYER W.A., NOLLE A.W.,

J.chem.Phys. 24 (1956) 803

21) CERF R.,

C.R.Acad. Sci. Paris 270-C (1970) 1075

22) CERF R.,

Supllt. J.Phys. (Paris) 32, C 5 A (1971) 275

23) GLASSTONE S., LAIDLER J., EYRING H.,
The theory of rate processes - Chap. 4

24) LEMARECHAL P., FUNFSCHILLING O., CERF R.,
7e. Congrès International d'Acoustique
Budapest (1971) Communication 20.M7

25) LANDOLT-BÖRNSTEIN - II,4

26) SCHULTZE H.,
Phys.Z. 26 (1925) 153

27) MASON W.P., NOSTRAND V.,
Crystals and their application to ultrasonics
(1950)

28) PINKERTON J.M.,
Proc. Phys. Soc. London B-62 (1942) 219

(X) Ce montage, ainsi que le montage décrit au paragraphe a) page 21 ont été réalisés par ZANA R. et son équipe au C.R.M. (Strasbourg).

Ce travail a fait l'objet des publications suivantes :

- FUNFSCHILLING O., LEMARECHAL P., CERF R.,
C.R.Acad. Sci. Paris 270-C (1970) 569

- LEMARECHAL P., FUNFSCHILLING O., CERF R.,
7e. Congrès International d'Acoustique
Budapest (1971) Communication 20.M7

- FUNFSCHILLING O., LEMARECHAL P., CERF R.,
Chem.Phys. Letters 12 (1971) 365

- - - - - - - -